

LUCIANA SCHMIDLIN SANCHES

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Fe-Mo E Ni-Mo E SUA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientadora: Lucia Helena Mascaro

Co-orientador: Ademir Carubeli

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS FE-MO E NI-MO E SUA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

por

LUCIANA SCHMIDLIN SANCHES

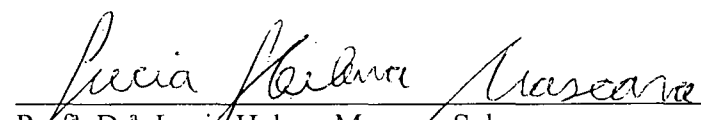
Dissertação aprovada como requisito


parcial para obtenção do grau de

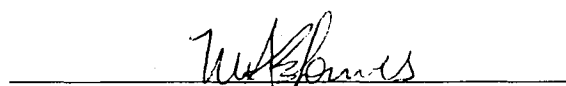
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Profª. Drª. Lucia Helena Mascaro Sales
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Sergio Antônio Spinola Machado
Deptº de Química - USP/ S. Carlos


Profª. Drª. Maria Aparecida Biason Gomes
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 13 de fevereiro de 2004.

***“ A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao tamanho original ”
(A. Einstein)***

**Aos meus pais Jorge e Denise,
que me deram a oportunidade de viver .**

Aos meus irmãos Thiago , Lucas e Letícia.

**Ao meu esposo Josué
por todo amor e amizade.**

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. **Lucia H. Mascaro**, a quem tenho profunda admiração, pela oportunidade, orientação e conhecimentos transmitidos.

Ao **Dr. Ademir Carubeli** pelo apoio e conhecimentos transmitidos.

À **Dra. Cláudia H. B. Marino**, por todas as valiosas discussões científicas, mas principalmente pela amizade.

Ao **Sérgio H. Domingues** (Foz), pôr ter sido meu braço direito durante a realização deste trabalho e amizade.

Ao amigo **Fábio Ricardo Bento**, por quem sou eternamente grata pelas discussões científicas e principalmente pelo companheirismo e amizade.

Ao **Vinícius G. Celante** pela ajuda sempre que solicitado e amizade.

Ao físico **João Jorge Klein** pelas análises de XPS.

Ao **Davi** pelas análises de MEV e EDX.

Aos **professores e colegas** que fizeram e fazem parte do Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros (LEAP).

Aos meus amigos de pós-graduação.

À minha madrinha **Edméia Sanches** pelo carinho e dedicação.

Ao meu tio **Neto** por todo apoio, ajuda e compreensão.

Aos meus avós **João Sanches, Maria do Carmo Sanches e Rosy Schmidlin** por todo incentivo, amor e paciência.

A **todas as pessoas** que contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse cumprir mais esta etapa da minha vida.

À Deus.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii

CAPÍTULO1: INTRODUÇÃO 1

1.1.Apresentação E Objetivos Da Pesquisa	1
1.2. Considerações Gerais Sobre A Reação De Desprendimento De Hidrogênio	2
1.3. Formas De Produzir Hidrogênio	4
1.4. Obtenção Do Hidrogênio Por Meio De Eletrólise Alcalina Da Água	6
1.5. Mecanismo Para A Rdh	10
1.6. Materiais Eletrocatalíticos Para Rdh	12

CAPÍTULO 2 : ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS 18

2.1. Aspectos Gerais	18
2.2. Efeito Das Variáveis Do Processo De Eletrodeposição Na Composição Dos Depósitos Fe-Mo E Ni-Mo	23
2.2.1. Composição do banho.....	23
2.2.2. Influência da concentração hidrogênica.....	24
2.2.3. Influência da densidade de corrente de deposição.....	25
2.2.4. Influência da temperatura.....	26
2.3. Alguns Aspectos Mais Relevantes Do Molibdênio E Suas Ligas	27

CAPÍTULO 3: MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS **30**

3.1. Soluções Eletrolíticas	30
3.2. Célula Eletroquímica	31
3.3. Eletrodos	32
3.4. Equipamentos	33
3.5. Obtenção Das Curvas De Voltametria Cíclica E Linear	34
3.6. Obtenção Dos Parâmetros De Tafel	34
3.7. Obtenção Dos Depósitos	35

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO **36**

4.1. Ligas Fe-Mo	36
4.1.1. Comportamento voltamétrico dos metais individuais e das ligas.....	36
4.1.2. Influência da concentração dos íons.....	40
4.1.3. Influência do potencial catódico de inversão.....	42
4.1.4. Influência do pH.....	45
4.2. Ligas Ni-Mo	47
4.2.1. Comportamento voltamétrico dos metais individuais e das ligas.....	47
4.2.2. Influência da concentração dos íons.....	47
4.2.3. Influência do potencial catódico de inversão.....	49
4.2.4. Influência do pH.....	51
4.3. Curvas De Polarização	53
4.4. Análises De Composição Das Ligas Fe-Mo E Ni-Mo	57
4.4.1. Análise por espectroscopia de absorção atômica.....	58
4.4.2. Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	61
4.4.3. Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	72
4.5. Análise Morfológica Das Ligas De Fe-Mo E De Ni-Mo	73

4.6. Determinação Dos Parâmetros De Tafel Para Estudo Da R _{dh}	76
--	----

<u>CAPÍTULO 5 : CONCLUSÕES</u>	81
---------------------------------------	-----------

<u>CAPÍTULO 6 : REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	83
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição.....	20
Figura 2-Relação entre a porcentagem de Mo no banho e no depósito, em soluções contendo citrato, 22mA/cm ² , pH 6,0, (1) Fe-Mo e (2) Ni-Mo 37.....	24
Figura 3-Influência da densidade de corrente na quantidade de Mo no depósito em banho contendo citrato, pH 6,0 (1) Fe-Mo e (2) Ni-Mo 37.....	25
Figura 4-Porcentagem de Mo na liga em função da temperatura variando a densidade de corrente, em banho contendo citrato, pH 9.5 e substrato aço.....	26
Figura 5-Potencias de redução e oxidação do molibdênio em meio ácido e meio básico.....	28
Figura 6-Eschema de uma célula eletrolítica, (1) eletrodo auxiliar; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de referência.....	32
Figura 7-Eschema de montagem de eletrodos de trabalho na forma de cachimbo.....	33
Figura 8-Voltamogramas da liga Fe-Mo variando a razão dos íons em substrato de (a) aço e (b) cobre, pH 6,0 , 50 mV/s, em citrato de sódio.....	37
Figura 9-Voltamogramas dos metais individuais e ligas Fe-Mo na razão 1:1 dos íons em diferentes pHs (a)pH 4,0; (b) pH 6,0; (c) pH 10,0 , 50 mV/s, em citrato de sódio.....	39
Figura 10-Voltamogramas da liga Fe-Mo, variando a razão dos íons em (a) pH 4,0,0 ;(b) pH 6,0 e (c) pH10 , 50 mV/s, em citrato de sódio	41

Figura 11-Voltamograma variando o potencial de inversão para liga Fe-Mo em pH 4,0, na razão 1:1, 50 mV/s, em citrato de sódio	43
Figura 12-Voltamogramas variando o potencial de inversão negativo da liga Fe-Mo na razão 10:1, (a)pH4; (b) pH 6,0 e (c) pH 10,0, 50mV/s, em solução de citrato.....	44
Figura 13-Voltamogramas da liga Fe-Mo em diferentes pHs, razão 10:1 , 50 mV/s, em citrato de sódio	46
Figura 14-Voltamogramas cíclico de solução contendo Ni, Mo e Ni-Mo na razão 1:1 dos íons, (a) pH 4,0,0, (b)pH 6,0 e (c)pH 10,0, 50mV/s, em citrato de sódio.....	48
Figura 15-Voltamogramas da liga Fe-Mo variando a razão dos íons, (a) pH 4,0 (b) pH 6,0 e (c) pH 10,0, 50 mV/s, em citrato de sódio	50
Figura 16-Voltamograma variando o potencial de inversão para liga Ni-Mo na razão 10:1, em pH 4,0,0, na razão 10:1, a 50 mV/s , em citrato de sódio	51
Figura 17-Voltamogramas da liga Ni-Mo, razão 10:1 ,em diferentes pHs, 50 mV/s, em citrato de sódio.....	52
Figura 18-Curva de polarização Ni-Mo e Fe-Mo na razão 1:1, variando pH dos depósitos, 0,5 mV/s, KOH 0,5 mol/L.....	54
Figura 19-Curva de polarização variando a razão dos íons, em pH 4,0, 0,5 mV/s, KOH 6,0 mol/L: (a) Fe-Mo e (b) Ni-Mo.....	56
Figura 20-Espectros de XPS completos para ligas Fe-Mo depositadas na razão 1:1 em pH 4,0 , 30 mA/cm ² em (a) aço por 60 minutos, (b) aço por 30 minutos e (c) platina por 60 minutos.....	63

Figura 21-Espectros de XPS completos para liga Fe-Mo depositadas sobre aço durante 30 min. a 30 mA/cm ² (a) razão 1:1 antes da limpeza, (b) razão 1:1 após limpeza, (c) razão 10:1 após limpeza e (d) razão 1:10 após limpeza.....	64
Figura 22-Espectros de XPS para o Fe em ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes razões.....	65
Figura 23-Espectros de XPS para o Mo em ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes razões, (a) razão 1:1, (b) razão 10:1 e (c) razão 1:10.....	66
Figura 24-Espectros de XPS completos para liga Ni-Mo depositadas sobre aço durante 30 min. a 30 mA/cm ² (a) razão 1:1 antes da limpeza, (b) razão 1:1 após limpeza, (c) razão 10:1 após limpeza e (d) razão 1:10 após limpeza.....	68
Figura 25-Espectros de XPS para o Ni em ligas Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões.....	69
Figura 26-Espectros de XPS para o Mo em ligas Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões, (a) razão 1:1, (b) razão 10:1 e (c) razão 1:10.....	70
Figura 27-MEV para ligas Fe-Mo depositadas em pH 4,0 durante 30 min em substrato aço, nas razões (a) 1:1, (b) 10:1 e (c) 1:10.....	74
Figura 28-MEV para ligas Fe-Mo depositadas em pH 4,0 durante 30 min em substrato aço, nas razões (a) 1:1, (b) 10:1 e (c) 1:10.....	75
Figura 29-Diagramas de Tafel das ligas Fe-Mo em KOH 6,0 mol L ⁻¹ , a diferentes razões.....	76
Figura 30-Diagramas de Tafel das ligas Ni-Mo em KOH 6,0 mol L ⁻¹ , a diferentes razões.....	77

Figura 31-Eletrólise alcalina com uma interrupção para liga Ni-Mo na razão 1:1, em KOH 6,0 mol L⁻¹, 135 mA cm⁻².....79

Figura 32-Eletrólise alcalina com uma interrupção para liga Fe-Mo na razão 1:1, em KOH 6,0 mol L⁻¹, 135 mA cm⁻².....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos.....	30
Tabela 2-Composição e concentração dos íons nos banhos.....	31
Tabela 3-Potencial correspondente a uma corrente de 90 mA cm ⁻² tomada das Figuras 19 e 20 para ligas eletrodepositadas em diferentes pHs.....	55
Tabela 4-Porcentagem Fe e Mo nas ligas eletrodepositadas em pH 4,0.....	59
Tabela 5-Porcentagem de íons Ni e Mo nas ligas eletrodepositadas em pH 4,0.....	60
Tabela 6-Porcentagens de Fe, Mo e O presentes nas ligas Fe-Mo.....	67
Tabela 7-Porcentagens de Ni, Mo e O presentes nas ligas Ni-Mo.....	71
Tabela 8-Porcentagens de Fe, Mo e O presentes nas ligas Fe-Mo.....	72
Tabela 9-Porcentagens de Ni, Mo e O presentes nas ligas Ni-Mo.....	72
Tabela 10-Coefficientes angulares das retas de Tafel das ligas Fe-Mo e sobrepotenciais a 135mA cm ⁻²	77
Tabela 11-Coefficientes angulares das retas de Tafel das ligas Fe-Mo e sobrepotenciais a 135mA cm ⁻²	78

Resumo

Este trabalho relata um estudo sobre a eletrodeposição de ligas de Fe-Mo e Ni-Mo, sua caracterização física e aplicação para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). O processo de deposição e dissolução dos metais individuais e suas ligas foram estudados por voltametria cíclica para se determinar a região de potencial característicos da deposição e dissolução do Ni, Fe e Mo e a possível formação de suas ligas. O eletrodo utilizado nos estudos voltamétricos foi de disco de platina em solução de citrato de sódio em pH 4,0, 6,0 e 10,0 nas razões de concentração dos íons Fe:Mo e Ni:Mo de 1:1, 1:10 e 10:1. Os resultados das análises voltamétricas indicaram a presença de picos de dissolução bem definidos para as ligas em altas concentrações de Fe e Ni apenas em pH 4,0. Análises de MEV, EDX e XPS foram utilizadas para caracterizar as ligas eletrodepositadas em pH 4,0, pois foram os depósitos que apresentaram melhores resultados para RDH. Os resultados de EDX indicaram a presença de oxigênio e Mo nas ligas e o conteúdo destes foi maior para liga Ni-Mo do que para Fe-Mo. As análises de XPS mostraram que para as ligas Ni-Mo ocorre deposição anômala de Mo, e que os íons molibdatos são reduzidos primeiramente a uma mistura de óxidos de molibdênio (IV) e (V), formando um intermediário, que subsequente é reduzido a Mo metálico nas ligas. Também foi possível observar que, na presença de grandes quantidades de Fe e Ni, a deposição de Mo metálico é favorecida. As ligas Fe-Mo 10:1 e Ni-Mo 1:1 depositadas em pH 4,0 apresentaram a melhor atividade catalítica para RDH.

Abstract

This work reports on a study about of Ni-Mo and Fe-Mo alloys electrodeposition, its physics characterization and its applications for hydrogen evolution reaction (HER). The pure metals and alloys electrodeposition process was studied by cyclic voltammetry (CV) to determine the potential region characteristic of the deposition and dissolution of Ni, Fe and Mo and the possibility of alloys formation. The electrode used, at CV studies, was a stationary platinum disc electrode sodium citrate solution at pH 4.0, 6.0 and 10.0 in the molar ratios 1:1, 1:10 and 10:1 of the Fe:Mo and Ni:Mo. The results of the cyclic voltammetry analysis indicated the presence of dissolution peaks only with high Ni or Fe ion concentrations at pH 4.0. SEM, EDX and XPS techniques were used by to characterize the electrodeposited alloys in pH 4.0, as this deposits presented good results for HER. The EDX results showed the oxygen and Mo presence in the alloys and Mo and O contents were higher in the Ni-Mo than in the Fe-Mo alloys. From XPS spectra, anomalous deposition was found to occur in the co-deposition of Ni and Mo. Molybdate ions are first reduced to a mixture of polyvalent oxides Mo (IV) and (V) promoting an intermediate formation, which is subsequently reduced to metallic Mo in the alloy under the catalysis induced by Ni and Fe. Also was possible to observe, that in the presence of the high ion concentration of Ni and Fe the Mo deposition is favored. Good electrocatalytic properties for HER been observed for 10:1 of the Fe-Mo and 1:1 of the Ni-Mo alloys deposited in pH 4.0.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação e Objetivos da Pesquisa

A produção eletrolítica de hidrogênio destaca-se pelo fato de que os avanços alcançados nesta área revertem em benefício à indústria de cloro-soda e de galvanoplastia, além ser um material promissor como combustível. Dentre os possíveis materiais indicados para a confecção de eletrodos para este fim encontram-se as ligas binárias e ternárias de ferro. Não somente a composição, mas também as condições topográficas apresentam importante relação com a atividade catalítica do material. Deste modo o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de eletrodeposição de ligas Fe-Mo e Ni-Mo visando à obtenção de eletrodos com eficiência catalítica para serem utilizados na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). O processo de deposição das ligas foi estudado por voltametria cíclica, pois não se encontram trabalhos na literatura referente a este tipo de caracterização de ligas. As ligas eletrodepositadas foram caracterizadas quanto a sua composição e morfologia por diferentes técnicas e um estudo da atividade catalítica para RDH foi realizado por curvas de polarização e retas de Tafel.

Todos os tópicos relacionados a estes estudos estarão sendo apresentados e discutidos nos seis capítulos desta dissertação, a saber:

- Capítulo 1, são apresentadas as informações gerais sobre as maneiras de produzir hidrogênio, suas aplicações e reações, além de uma revisão sobre materiais eletrocatalíticos;
 - no Capítulo 2, é discutido o processo de eletrodeposição de ligas em geral e especificamente as ligas estudadas (Fe-Mo e Ni-Mo);
 - no Capítulo 3 está descrita a parte experimental deste trabalho, sendo ele composto por metodologia e equipamentos;
 - no Capítulo 4 estão apresentados os resultados e as discussões sobre todos os estudos realizados com as ligas;
-

- no Capítulo 5 são apresentadas às conclusões dos estudos e no Capítulo 6 estão listadas as referências utilizadas.

1.2. Considerações Gerais sobre a Reação de Desprendimento de Hidrogênio

A reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é um processo eletroquímico extensivamente estudado no qual se tem grande interesse, tanto do ponto de vista teórico como aplicado.¹ O estudo da RDH em diferentes materiais eletródicos e meios eletrolíticos tem contribuído para melhor compreensão de processos eletroquímicos como o de corrosão, por exemplo, e para a execução de projetos que incluem eletrolisadores para a produção de hidrogênio para as células a combustíveis.²

A expansão do mercado mundial faz do hidrogênio uma matéria-prima importante na indústria na química e petroquímica. O hidrogênio além de destinado a obtenção do amoníaco e do metanol, tem aplicações importantes tais como: na hidrogenação de óleos comestíveis, na indústria eletroeletrônica, nos fornos para tratamentos de metais, na produção de fertilizantes e proteínas, etc.³

O hidrogênio pode também ser visto como um gás combustível e a sua obtenção tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores e levado a grandes investimentos por parte dos órgãos governamentais em todo o mundo. Como exemplo pode-se citar parte do discurso anual do presidente dos EUA, W. Bush, em 28 de janeiro de 2003, no qual ele falou sobre a liberação de 1,2 bilhões de dólares em cinco anos para o desenvolvimento de automóveis movidos a hidrogênio. "Uma simples reação química entre hidrogênio e oxigênio gera energia que pode ser utilizada para acionar um carro, produzindo apenas água e não gases de escapamento", disse Bush⁴. Isto vem reforçar o fato de que não é recente o sonho de uma economia global independente do petróleo e a esperança para a realização deste sonho é possível a partir de uma tecnologia inovadora que tem muito a contribuir com o meio ambiente, entretanto o grande problema está na obtenção do hidrogênio.

O hidrogênio é um gás invisível, não tóxico, sem gosto e sem cor. Do ponto de vista ambiental é não poluente e a sua utilização como combustível libera apenas água. É o elemento mais abundante no universo, mas não existe livremente, existe sempre sob a forma de um composto. Desse modo o hidrogênio não é considerado uma fonte de energia primária mas se trata de uma forma de energia secundária, que tem de ser produzida, no entanto apresenta a vantagem de poder ser armazenado ao longo do tempo superando assim as flutuações da oferta de energia associadas à intermitência das energias primárias.

Pode-se obter hidrogênio a partir de inúmeras fontes de energia primária, portanto este material pode ser encontrado disponível em praticamente qualquer parte do mundo na medida em que pode sempre ser obtido da forma mais adequada aos recursos localmente existentes. Contudo, apesar do hidrogênio ser uma solução ambiental como combustível, dependendo de como ele é obtido, esta solução vira um problema. Se ao nível da utilização o hidrogênio é limpo (não há quaisquer emissões de CO_2) , ao nível da produção depende de como este é produzido. A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, por exemplo, é poluente (libera CO_2) e gera desperdício (não é eficiente).⁴ Ainda assim, a produção de hidrogênio a partir do gás natural, para alimentar os veículos movidos a células combustíveis, reduziria a emissão de gases que influenciam o efeito estufa na ordem de 40% (face aos veículos com motores de combustão interna). Isto significa que mesmo sem esperar por um hidrogênio proveniente de energias renováveis pode-se conseguir reduções significativas nas emissões de gases de estufa. Em suma, o hidrogênio constitui um poderoso intermediário energético, na medida em que permite aumentar o campo de atividades que podem ser alimentadas pelas energias renováveis, bem como armazenar (e transportar com maior eficiência e menor custo) energia elétrica.

1.3. Formas de produzir hidrogênio

Os principais métodos de obtenção do hidrogênio são:

- i) a dissociação térmica do gás natural⁵;
- ii) a oxidação parcial de hidrocarbonetos⁶;
- iii) a reforma de hidrocarbonetos pelo vapor;
- iv) o método eletrolítico, que consiste em decompor a água por meio da aplicação de corrente elétrica contínua.

O hidrogênio pode ser obtido tanto a partir de combustíveis fósseis como de fontes de energia renováveis. E dentro de cada uma destas a partir de diferentes substâncias. No caso dos combustíveis fósseis pode-se empregar qualquer combustível rico em hidrogênio como o gás natural e os derivados do petróleo (designados por hidrocarbonetos), e no caso dos renováveis: a energia hidroelétrica, solar, nuclear, biomassa, etc.

Ordenando por ordem decrescente, de facilidade de obtenção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, tem-se em primeiro lugar o metano (o principal ingrediente do gás natural). Isto devido ao seu baixo custo e maior facilidade de tratar industrialmente do que um líquido (como o óleo cru) ou um sólido (como o carvão). Este também tem o maior teor de hidrogênio. O petróleo possui o segundo maior teor de hidrogênio e o coque apresenta as maiores dificuldades, pois além de ser sólido, possui o mais baixo teor de hidrogênio. Desse modo o hidrogênio é obtido essencialmente a partir de combustíveis fósseis, com destaque para o gás natural, por ser ainda a forma mais barata.

A forma atual mais comum de obter hidrogênio é por meio de **reforming** – processo em que um combustível rico em hidrogênio é posto em reação com o vapor a temperaturas elevadas, liberando hidrogênio. A obtenção de hidrogênio a partir do carvão, biomassa e todo um conjunto de restos/desperdícios de hidrocarbonetos é também possível (e segundo um processo similar ao reforming, designado por

gaseificação), mas o fato de terem de ser sujeitos a um passo adicional de “limpeza” (para remover poluentes que podem danificar as células a combustível) acaba por tornar este processo mais complexo.

A partir da água pode-se também produzir hidrogênio desde que se disponha de grandes quantidades de eletricidade a baixo custo. A água é muito abundante e pode estar disponível a qualquer país, independente de distribuição geográfica – diferentemente dos combustíveis fósseis. Além disso, o aspecto mais importante associado à eletrólise é o fato deste método produzir hidrogênio puro; ao passo que o hidrogênio derivado dos combustíveis fósseis corre o risco de ficar contaminado, o que complica a sua utilização nas células a combustível.

Apesar das vantagens apontadas pela produção por meio da eletrólise, este método apresenta o inconveniente de que o preço do hidrogênio assim produzido ainda ser um pouco superior ao daquele obtido de outras formas.

Entretanto, como este custo é diretamente proporcional à tensão, ou potencial, de operação do eletrolisador⁷ ele pode ser consideravelmente reduzido com uso de eletrocatalisadores mais eficientes, tanto para a RDH como para reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

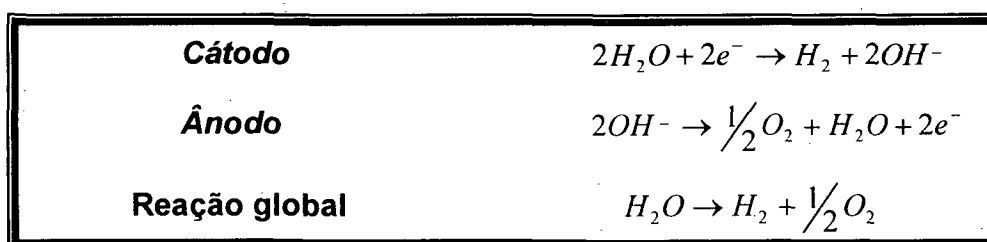
Com o intuito de obter bons eletrocatalisadores tem-se estudado a RDH sobre metais de transição não nobres, visando alcançar a atividade apresentada pelos metais nobres⁸. A transição para um cenário em que o hidrogênio tenha participação decisiva como opção energética dependerá tanto dos custos relativos dos diversos combustíveis como da evolução dos componentes – entre eles, os eletrodos – envolvidos na obtenção de hidrogênio eletrolítico.

Nos anos de 1970 a eletrólise era vista como um dos processos mais ineficientes e caros de produzir hidrogênio. Contudo, os eletrolisadores atuais são muito mais eficientes (eficiência na ordem dos 80-90%). No futuro, com o aumento da escala de produção, o hidrogênio tenderá a ser obtido por eletrólise, a partir da água, recorrendo às fontes de energia elétrica mais abundantes em cada localização.

1.4. Obtenção do hidrogênio por meio de eletrólise alcalina da água

Para este método de produção, a configuração básica dos eletrolisadores inclui ânodos e cátodos, isolados uns dos outros por separadores, usualmente, amianto (podendo, também, ser de vários outros materiais orgânicos ou inorgânicos)⁹. Os eletrolisadores encontram-se distribuídos numa ampla faixa de capacidade de produção, variando de dispositivos portáteis a instalações industriais. Ambos os eletrodos devem apresentar geometrias e disposições convenientemente adotadas de modo a facilitar a evolução dos gases produzidos, colaborando, assim, para diminuir a queda ôhmica. O eletrólito consiste, em geral, numa solução de KOH ou NaOH, em

concentrações que variam de 20 a 28%; o meio alcalino é preferido por se observarem menos problemas relacionados à corrosão dos componentes do sistema. O processo é comumente efetuado a 60-80 °C, o que contribui para a redução dos sobrepotenciais dos eletrodos; uma corrente contínua constante (da ordem de 135 mA/cm²) é aplicada, decompondo a água do eletrólito para gerar hidrogênio (cátodo) e oxigênio (ânodo)¹⁰, conforme reação abaixo:



O potencial termodinâmico mínimo necessário para a decomposição da água é o potencial reversível, o qual está relacionado às energias livres dos produtos com respeito à água líquida. Tomando-se por referência a pressão de 1 atm, a 25 °C, o valor deste potencial mínimo é de 1,229 V (vs. eletrodo padrão de hidrogênio)^{7,11}.

O potencial reversível apresenta dependência tanto da pressão como da temperatura; aumentando-se a pressão, seu valor aumenta de uma quantidade

proporcional ao aumento de energias-livres dos gases produzidos; um aumento de temperatura reduz significativamente seu valor, o que é importante considerar-se para instalações industriais.

Na prática, a célula eletrolítica não opera sob diferença de potencial reversível, uma vez que neste caso, a velocidade de reação seria nula – pela própria definição de estado de equilíbrio reversível – e a decomposição não ocorreria. É necessária a aplicação de um potencial superior ao valor reversível, que dependerá tanto dos potenciais associados às semi-reações como da resistência elétrica apresentada pelo eletrólito e componentes da célula ou eletrolisador (eletrodos, separadores, barramentos, etc.).

Esta diferença de potencial é chamada de sobrepotencial (η) e é descrita como:

$$\eta = \Delta V - \Delta E_{\text{rev}} \quad (1)$$

onde ΔV corresponde ao potencial (ou voltagem) de operação e ΔE_{rev} ao potencial reversível.

O valor de ΔE_{rev} representa a diferença entre o potencial de equilíbrio reversível da reação anódica (E_a^e) e o potencial de equilíbrio reversível da reação catódica (E_c^e). Se a corrente que atravessa o circuito for nula, a diferença de potencial entre os eletrodos corresponde às condições de equilíbrio reversível da eletrólise, podendo-se escrever:

$$\Delta E_{\text{rev}} = E_a^e - E_c^e \quad (2)$$

Considerando um sistema operando sob corrente elétrica constante, o potencial real (ΔV) corresponde à soma de dois valores: a diferença de potencial dos

eletrodos (ΔE , diferença entre dois potenciais do ânodo, E_a , e do cátodo, E_c) e queda ôhmica (IR). Pode-se, portanto escrever.

$$\Delta V = \Delta E + IR \quad (3)$$

$$\Delta E = E_a - E_c \quad (4)$$

$$\eta = \Delta V - \Delta E_{rev} = (\Delta E - \Delta E_{rev}) + IR \quad (5)$$

Para fins práticos, como já mencionado, é conveniente que a tensão de operação do eletrolisador, que é proporcional ao sobrepotencial, seja a menor possível. Pela equação (5) observa-se que a tensão será menor quanto menor for a resistência e, conseqüentemente, a queda ôhmica e desse modo, merecem atenção à condutividade do eletrólito e a geometria do sistema. Portanto, a equação anterior pode ser escrita como:

$$\eta = (E_a - E_a^e) - (E_c - E_c^e) + IR = \eta_a - \eta_c + IR \quad (6)$$

ou

$$\eta = |\eta_a| + |\eta_c| + IR \quad (7)$$

Onde η_a representa o sobrepotencial no ânodo para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e η_c , o sobrepotencial no cátodo para a RDH.

Outro fator de capital importância é a atividade eletrocatalítica dos materiais eletródicos. Portanto, materiais que apresentam alta atividade catalítica contribuem substancialmente para redução da voltagem ou potencial de operação do eletrolisador e, por conseqüência, levam a diminuição do custo de produção dos gases.

De um modo geral pode-se concluir que para tornar o sistema de eletrólise mais competitivo e eficiente, deve-se visar os seguintes objetivos¹⁰:

- o potencial da célula unitária deve ser reduzida tanto quanto possível, de modo a minimizar o custo da energia elétrica, que é o principal componente do preço do hidrogênio eletrolítico;
- a densidade de corrente que flui no sistema deve ser aumentada em relação aos eletrolisadores convencionais e desse modo diminuir os custos dos investimentos nos materiais eletródicos utilizando eletrodos com áreas geométricas menores.

Para se avaliar a atividade catalítica de diferentes materiais de modo a aumentar a densidade de corrente ou diminuir o sobrepotencial para a RDH é muitas vezes conveniente estudar o mecanismo da RDH sobre estes materiais. Uma maneira de estudar a RDH sobre diferentes eletrodos é determinar dos parâmetros de Tafel por meio de curvas de polarização (corrente vs. potencial). Baseando-se na equação de Butler-Volmer, para altos valores de sobrepotencial, Tafel estabeleceu uma relação entre corrente e potencial para valores de potenciais muito positivos ou muito negativos, como no caso da reação de evolução de hidrogênio.

Considerando-se a equação de Butler-Volmer que relaciona o sobrepotencial com a corrente para reações redox controlada pela transferência de carga¹², com transferência de um elétron, tem-se:

$$i = i_0 [\exp ((1-\alpha) F \eta_{an} / RT) - \exp (-\alpha) F \eta_{cat} / RT)] \quad (8)$$

onde: i é a densidade de corrente; i_0 , a densidade de corrente de troca, α , o coeficiente de transferência de carga; T , a temperatura e R , F constantes universais. Para valores de sobrepotenciais (η) muito negativos (ou seja, para reações predominantemente catódicas) a segunda exponencial da equação é muito maior que a primeira, tornando este termo desprezível e a equação (8) fica reduzida a:

$$i = i_0 [\exp (-\alpha F \eta_{cat} / RT)] \quad (9)$$

onde para $\eta = 0$, a corrente do sistema equivale à corrente de troca da reação.

A densidade de corrente aumenta exponencialmente com o sobrepotencial e a equação (9) pode ser representada pela forma logarítmica levando a uma relação linear entre o sobrepotencial e o logaritmo da densidade de corrente,

$$\eta_{\text{Cat}} = (RT/\alpha F) \ln i_0 - (RT/\alpha F) \ln i \quad (10)$$

$$\eta = a - b \ln i \quad (11)$$

A equação (11) é conhecida como relação de Tafel sendo a e b conhecidos como parâmetros de Tafel.

Pode-se avaliar que o que se espera de bons materiais para a RDH é que apresentem altos valores de densidade de corrente de troca j_0 , (sendo $j_0 = i_0/A$ onde A é a área do eletrodo), o que reflete na apresentação de elevada atividade eletrocatalítica, e baixos valores da inclinação de Tafel (parâmetro b), pois deste modo é possível alcançar altas densidades de corrente sem um aumento significativo do sobrepotencial (η). Estes valores podem ser obtidos por meio de curvas de polarização dos diferentes materiais eletrocatalíticos em soluções ácidas ou alcalinas.

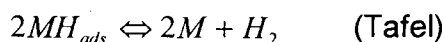
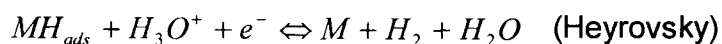
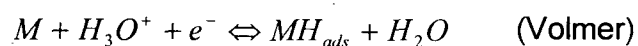
Os parâmetros a e b podem ser determinados experimentalmente e são particularmente úteis na elucidação de mecanismos e da cinética da RDH sobre determinado material. Tais parâmetros estão sujeitos a variações (em comparação com valores teóricos) em função dos modelos propostos para a adsorção de espécies intermediárias.

1.5. Mecanismo para a RDH

A RDH tem sido estudada desde o início do século e, desde então, diversas etapas de reação já foram propostas como integrantes do processo global. Atualmente, os mecanismos descritos a seguir são tomados como possíveis, e podem ocorrer em meio ácido ou básico ^{1,10,11}.

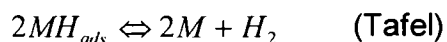
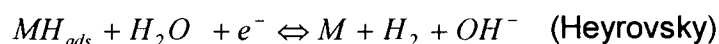
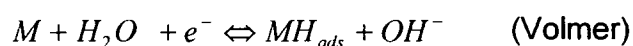
Mecanismo da RDH em meio Ácido

Como primeira etapa - conhecida como *reações de Volmer* – em meio ácido, prótons hidratados sofrem uma eletronação para formar átomos de hidrogênio neutros, ou seja, os prótons (íons hidrogênio) são descarregados sobre sítios ativos do eletrodo para formar átomos de hidrogênio adsorvidos. A segunda etapa pode consistir numa dessorção eletroquímica, em que prótons hidratados descarregam-se sobre átomos de hidrogênio adsorvidos, com formação de moléculas de hidrogênio adsorvidos, com formação de moléculas de hidrogênio – reação de Heyrovsky. Alternativamente, considera-se uma etapa de dessorção química (portanto, sem envolvimento de transferência de carga) – reação de Tafel, pela qual átomos de hidrogênio combinam-se, formando moléculas. Seguindo estes conceitos pode-se admitir que a RDH ocorra geralmente em duas etapas, sendo a primeira sempre a etapa onde ocorre a formação de hidrogênio adsorvido (reação de Volmer), e segunda pode ser Heyrovsky ou Tafel, sendo assim o mecanismo pode ser Volmer-Heyrovsky ou Volmer–Tafel, pode ocorrer na segunda etapa as duas reações juntas, Heyrovsky e Tafel.



Mecanismo da RDH em meio Alcalino

Em meio alcalino, há uma eletronação de moléculas de água; a descarga de moléculas de água também promove a formação de átomos de hidrogênio adsorvidos – reação de Volmer. A seguir (reação de Heyrovsky), ocorre uma dessorção eletroquímica e as moléculas de água são descarregadas sobre H_{ads} . Alternativamente ou simultaneamente, a reação de Tafel pode ocorrer.



Nas equações acima M representa um sítio livre na superfície eletródica.

1.6. Materiais eletrocatalíticos para RDH

Baseando-se na discussão acima, sobre os parâmetros a serem estudados para determinar a atividade eletrocatalítica de um material para a RDH, dois pontos devem ser levados em consideração ao se analisar a viabilidade de um eletrodo: i) sua atividade, que relaciona o aspecto eletrocatalítico do material e ii) sua

estabilidade, que denota sua resistência (durabilidade) em operações de longa duração. Estes dois aspectos, combinados com o custo de confecção do eletrodo, definem seu interesse comercial¹³.

Na busca de materiais que satisfaçam as duas condições acima se tem procurado o desenvolvimento de novos materiais eletródicos alternativos que são, geralmente, ligas metálicas fundidas ou obtidas por eletrodeposição.

Neste sentido Fujimura¹⁴ e Habasaki¹⁵ têm estudado a durabilidade de anodos para evolução de oxigênio, em meio alcalino e em água salgada. Estes anodos são formados pela eletrodeposição de óxidos de manganês-molibdênio e óxidos de manganês-molibdênio-tungstênio sobre titânio e foram estudadas várias condições de deposição destes óxidos. Foram observados bons resultados para os óxidos depositados a 30 °C, contendo 8% de molibdênio, porém a eficiência de evolução de oxigênio decresce com o tempo, isto ocorre devido a uma esfoliação do óxido. Em depósitos feitos a 90 °C não foi observado esta esfoliação, e os ânodos apresentaram uma eficiência na evolução de oxigênio de 99% durante 1500 horas. Segundo os autores estes materiais serão testados futuramente como cátodos para produção de hidrogênio.

Eletrodos formados por nanopartículas de Ti-Ru-Fe-O foram estudados e aplicados na evolução de hidrogênio por Irissou et al.¹⁶ Estes eletrodos foram depositados por spray de plasma a vácuo (VPS sobre substratos de ferro e titânio por apresentarem melhor aderência do filme (10-20nm). Os resultados de caracterização mostraram uma estrutura cristalina definida e a fase predominante era formada por um arranjo cúbico de Ti_2RuFe . A análise morfológica mostrou que o filme é poroso, o que fornece uma alta área superficial. Estes depósitos foram utilizados na reação de evolução de hidrogênio em soluções contendo íons cloretos e apresentaram um sobrepotencial de -0,55 V a 250 mA cm⁻². Este sobrepotencial foi cerca de 0,25-0,30 V menor que o sobrepotencial do aço nestas mesmas condições. Os filmes apresentaram boa aderência durante a eletrólise.

A RDH também foi estudada em solução de 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico, com filmes de $Ru_xTi_{1-x}O$ (x= 0,04-0,5) eletrodepositados sobre titânio. Borrensen et al.¹⁷ estudaram a reação por curvas de polarização, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância. Os resultados mostram que estes eletrodos depois de uma certa ativação apresentam resultados comparáveis com a platina. Eles estudaram o efeito da temperatura de 20 para 75 °C e observaram um aumento na razão da evolução de

hidrogênio. O parâmetro “b” de Tafel foi analisado, e os resultados mostraram $-0,105$ V/década para o titânio puro e $-0,040$ V/década para o anodo de $(\text{Ru-Ti})\text{O}_2$.

Um novo material para evolução de hidrogênio foi proposto recentemente por Prosini et al.¹⁸, os eletrodos são formados por filmes a base de nanotubos de carbono suportados sobre silício. A reação de evolução de hidrogênio foi estudada nestes eletrodos por voltametria cíclica e curva de polarização. Os eletrodos apresentaram alta área superficial e alta densidade de corrente, este material mostrou-se promissor e um candidato a substituir metais nobres em eletrólises ácidas, porém os custos destes eletrodos ainda desfavorecem sua aplicação.

Existem muitas pesquisas sobre o desempenho de ligas fundidas e eletrodepositadas de metais menos nobre para a RDH. Estes materiais têm menor custo e apresentam bons resultados para produção de hidrogênio. As pesquisas em literatura específica revelam resultados com ênfase para os eletrodepósitos de Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, etc. e ligas destes metais.

As ligas começaram a ser estudadas na década de 50, quando foi descoberto que a atividade eletrocatalítica dos metais depende do calor de adsorção dos intermediários na superfície do eletrodo e o desenvolvimento teórico em eletrocatalise¹⁹ levaram as curvas denominadas de “Volcano plots”, as quais demonstram a impossibilidade de outros metais puros apresentarem uma melhor atividade eletrocatalítica e redução do sobrepotencial da RDH que os metais nobres (Pt, Pd, Au). Porém, existem outras alternativas para melhorar a atividade eletrocatalítica para esta reação com metais menos nobres, e isto, pode ser conseguido por meio da combinação de dois ou mais elementos metálicos, formando-se ligas das mais diversas composições e estruturas cristalinas.¹³

Hu²⁰ apresentou uma revisão com uma série de novos materiais eletrocatalisadores para a RDH tais como ligas de $\text{MnNi}_{3,6}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,27}$ e $\text{LaNi}_{4,9}\text{Si}_{0,1}$ e de Ni-Mo. Para as ligas de Ni-Mo foi verificado que a atividade catalítica aumenta com

o conteúdo de Mo, e a atividade é dominada pela composição superficial. As ligas utilizadas para o armazenamento de hidrogênio têm a função de aumentar a resistência à corrosão. Os materiais estudados apresentaram excelente estabilidade e atividade catalítica. Em outro artigo Chialvo²¹ avaliou a atividade catalítica de ligas eletrodepositadas de Ni-Mo e observaram que um sobrepotencial muito baixo da ordem de 0,06 V era obtido em temperatura de 70° C em meio de KOH.

Paseka²² estudou dois tipos de depósitos amorfos de Ni-P e Ni-S e verificou que a atividade destes materiais frente a RDH dependia da espessura do depósito, sendo que a atividade aumentava com a espessura.

Hitz e Lasia²³ apresentaram um estudo detalhado da cinética da reação de desprendimento de hidrogênio utilizando a técnica galvanostática sobre eletrodos de Ni policristalino e poroso, determinando o mecanismo de reação sobre estas duas superfícies e comparando com dados de impedância. Os resultados mostraram que a atividade dos eletrodos porosos é muito maior do que a do policristalino embora a cinética da reação seja basicamente a mesma.

Steeb et al²⁴ revisaram dados cinéticos da reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, sobre vários materiais. Eles focalizaram as diferenças no comportamento mecanístico entre materiais lisos e de altas áreas superficiais e os efeitos eletrocatalíticos resultante da incorporação de metais e não-metais no retículo do níquel e de platina em ferro. Também, foram destacados os critérios essenciais e necessários para o desempenho eficiente dos materiais eletródicos sob condições de operação industrial.

Raj e Vasu²⁵ pesquisaram diversos codepósitos de níquel sobre aço-doce como eletrodos para RDH em solução alcalina e concluíram que suas propriedades catalíticas frente à RDH podem ser classificados na seguinte ordem :Ni-Mo> Ni-Zn (após retirada de Zn por dissolução química em KOH) >Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni eletrodepositado sobre o aço. O melhor e mais estável eletrodo para a evolução de hidrogênio exibiu sobrepotencial de 0,18 V por mais de 1500 horas de eletrólise contínua em KOH 6 mol L⁻¹, a 300 mA cm⁻², a 80°C.

O níquel Raney, um tipo de material altamente poroso, além de ser amplamente utilizado anodicamente em células a combustível, constitui-se num dos mais ativos eletrocatalisadores para a produção de hidrogênio¹⁰.

Giz *et al.*^{26,27} mostraram a possibilidade de obtenção de codepósitos de Ni-Zn que, após a remoção parcial de zinco apresentam uma área 2000 vezes maior que a geométrica. Tais materiais são muito ativos frente a RDH e estáveis, resistindo a testes de 1200 horas, em eletrólise de operação contínua.

Sufredini *et al.*²⁸ descrevem o desenvolvimento de codepósitos de ligas de NiFeZn, seguida da dissolução química por ataque em solução de KOH. As ligas foram eletrodepositadas em aço doce com uma composição de 55, 1 e 44 %, respectivamente, e o material apresentou propriedades eletrocatalíticas estudadas por curvas de polarização de estado estacionário. Os eletrodepósitos apresentaram boa estabilidade por mais de 200 h nos testes de eletrólise contínua, sob 135 mA cm⁻² e um sobrepotencial de 0,10 V. Em outro trabalho²⁹, foram estudadas ligas de Ni-Fe-Mo-Zn, antes e depois do lixiviamento do Zn. As ligas apresentaram boa aderência depois do lixiviamento e um sobrepotencial para reação de evolução de hidrogênio a 135 mA cm⁻² de 0,083 V. Este valor muda para 0,157 V depois 440 horas de eletrolise a corrente constante. Com estes valores de potencial este material pode ser considerado um bom cátodo para aplicação industrial.

Hoor *et al.*³⁰ estudaram as ligas de Fe-P e Fe-P-Pt em eletrodos de aço na eletrólise da água em meio alcalino, sendo preparados os depósitos por galvanoplastia em banhos contendo soluções de ácidos complexantes. Estas ligas foram submetidas a tratamento térmico de 5 horas a 450 °C. Para os testes de evolução de hidrogênio a liga Fe-P, apresentou melhores resultados além disso, a liga se mostrou estável durante o teste de eletrólise contínua de 25 horas.

Tawkae *et al.*³¹ pesquisaram a aplicação de óxidos de titânio puro suportado em platina e com nanocompósitos de Nb, os resultados obtidos para produção de hidrogênio foi na seguinte ordem $H_4Nb_6O_{17}/(Pt, TiO_2) > H_4Nb_6O_{17}/Pt > TiO_2 / Pt > H_4Nb_6O_{17}/TiO_2 > H_4Nb_6O_{17} > TiO_2$. Neste caso não foram apresentados testes de estabilidade.

Takasaki e Homma³² estudaram a evolução de hidrogênio em eletrodos de ligas titânio-alumínio e observaram que adicionando Nb as ligas, formando uma liga $Ti_{24}Al_{11}Nb$, o desempenho desta é bem melhor na reação de redução de H^+ em soluções de ácido sulfúrico 5%.

Weikhang³³ et al. estudaram ligas eletrodepositadas de Ni-Fe-Mo para evolução de hidrogênio, os depósitos foram obtidos em pH 9,0 e banho de citrato. Foram depositadas ligas em diferentes composições, variando apenas a densidade de corrente. Foi feita análise de composição química das ligas por EDX e análise morfológica. A liga que apresentou melhor desempenho para evolução de hidrogênio foi $Ni_{49,9}Fe_{23,02}Mo_{35,49}$, esta liga apresentou ainda boa estabilidade em testes de eletrólise contínua acompanhada de interrupção de corrente.

Jaksic³⁴ et al. investigaram ligas Ni-Mo preparadas metalurgicamente em diversas composições para evolução de hidrogênio. Compararam os resultados obtidos com resultados de Ni e Mo metálico, o que se observa é que a liga na razão 50:50 Ni:Mo, foi a que apresentou melhor atividade catalítica.

Como visto acima, ligas binárias e ternárias (eletrodepositadas e fundidas), têm se mostrado promissoras, no sentido de se consolidarem como materiais passíveis de serem empregados como eletrolisadores industriais, inclusive as ligas contendo Mo e metais do grupo do Fe. Foi neste contexto que as ligas eletrodepositadas Fe-Mo e Ni-Mo se tornaram objeto de nossas pesquisas

CAPÍTULO 2 : ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

2.1. Aspectos Gerais

Uma liga pode ser obtida pela fusão de dois ou mais metais ou pela deposição química ou eletroquímica de metais sobre um dado substrato. Desta forma, independentemente do processo pela qual é obtida, uma liga é definida como uma substância que tem propriedades metálicas e é composta de dois ou mais elementos químicos, dos quais no mínimo um deles é um metal³⁵.

Pela definição acima pode considerar-se que ocorre formação de ligas mesmo no caso de eletrodeposição ou deposição química individual de metais, uma vez que há a redução ou mesmo oclusão de substâncias presentes no banho simultaneamente deposição do íon metálico.

As propriedades dos eletrodepósitos de ligas, particularmente as propriedades mecânicas, freqüentemente diferem das propriedades dos metais obtidos por meio de processo metalúrgico ou dos eletrodepósitos dos metais individuais. Em geral os eletrodepósitos de ligas tendem a ser mais duro, menos dúcteis e com grãos menores.

Durante a cristalização de ligas eletrodepositadas e fundidas os seus componentes podem cristalizar separadamente na forma de solução sólida ou componente intermediário. Fases presentes no diagrama de fases podem estar ausentes nas ligas eletrocristalizadas, ou ainda fases que não são estáveis na temperatura de eletrocristalização podem aparecer.

Os primeiros eletrodepósitos de ligas eram aplicados para decoração e proteção. Nos últimos anos as aplicações se estenderam para a obtenção de eletrodos especiais para eletrocatalise de reações, para produção de filmes com características especiais elétricas, mecânicas e magnéticas^{36,37}.

O processo de eletrodeposição depende de fatores termodinâmicos e cinéticos além de alguns fenômenos eletroquímicos, como transferência de massa e transferência de carga.

A Figura 1 representa esquematicamente os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução no processo de eletrodeposição. Há necessidade em compreender estes fenômenos tanto do lado da solução quanto da parte da região interfacial no sólido³⁸ para que se possa obter eletrodepósitos com as características desejadas. Por razões ligadas com a evolução histórica dos modelos teóricos a região interfacial na solução é conhecida como a região da dupla camada. Nesta região, o valor do potencial eletrostático difere do potencial dos íons no interior da solução. A espessura desta camada é da ordem de nanômetros, e é nela que ocorrem as reações de transferência de carga, responsável pela formação dos depósitos metálicos.

Ocorrendo a reação, com o passar do tempo, a concentração dos íons na superfície do eletrodo vai diminuindo, e um gradiente de concentração se forma nas regiões próximas ao eletrodo, esta região é conhecida como camada de difusão, que é da ordem de micrometros. É através desta camada que ocorre o reabastecimento de íons na superfície do eletrodo, por um fenômeno conhecido como transporte de massa. Essa transferência de massa pode ocorrer de três maneiras:

- Por difusão: originária de uma diferença de potenciais químicos em diferentes pontos da solução, proveniente da diferença de concentração;
 - Por migração: onde o íon se move devido a um gradiente de potenciais elétricos no interior da solução;
 - Por convecção: onde os íons se movem como parte do movimento relativo de uma parte do solvente com relação à outra na solução, como acontece quando se utiliza eletrodo de disco rotatório.
-

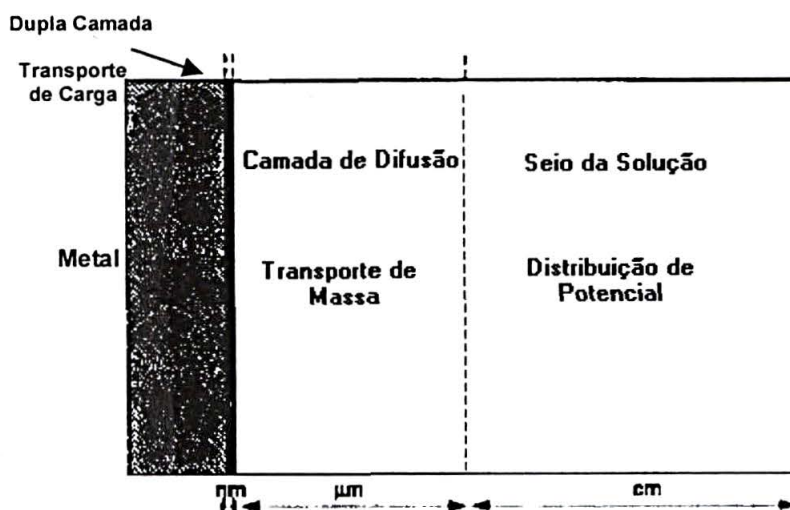


Figura 1- Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição³⁹.

Além disso, a investigação do processo de eletrodeposição de uma liga envolve ainda muitos outros fatores, pois as propriedades, estrutura e composição dos eletrodepósitos são fortemente influenciadas pelas variáveis do processo, tais como: densidade de corrente, temperatura, agitação e outros fatores.

No caso de eletrodeposição de ligas além dos aspectos relatados acima deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais. A codeposição de dois metais A e B ocorre a velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução dos dois metais se igualam. A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição mesmo que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então

que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituíram a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos.

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis são de dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de operação como densidade de corrente, temperatura e agitação. De acordo com o efeito destas variáveis o processo de eletrodeposição podem ser classificados em cinco sistemas³⁶ :

- **Codeposição Regular.** ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. Os efeitos das variáveis do processo na composição dos depósitos são determinados, pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são conseqüentemente previstos pela teoria de difusão. A porcentagem do metal mais nobre eletrodepositado é aumentada pela diminuição da densidade de corrente, elevação da temperatura, aumento da concentração total do metal e agitação. Este tipo de codeposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe pode-se encontrar ligas estanho-chumbo, bismuto-cobre, etc.

- **Codeposição Irregular:** caracteriza-se por ser controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influenciam na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria de difusão, entretanto outras variáveis podem ter comportamento contrário a esta teoria. Também se observa um efeito menor das variáveis do processo na composição dos eletrodepósitos em relação a um sistema regular. A codeposição ocorre geralmente

em soluções contendo íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto.

- **Codeposição de Equilíbrio:** caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual a razão dos metais no eletrodepósito. Poucas ligas que pertencem a este grupo são conhecidas. Dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositadas a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositadas a partir de banhos ácidos.

- **Codeposição Anômala:** é o tipo de deposição onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e está freqüentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).

- **Codeposição Induzida:** caracteriza-se pela deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros sistemas são denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos sistemas são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencial do metal menos nobre.

A última etapa da análise do processo de eletrodeposição de ligas é o conhecimento das propriedades, estrutura e morfologia dos eletrodepósitos. A estrutura e as propriedades dos eletrodepósitos são influenciadas por vários fatores tais como: o substrato, as propriedades cristalográficas das espécies reduzidas, o potencial de

deposição e/ou correspondente densidade de corrente, a presença de impurezas ou aditivos na solução, a temperatura, etc.

2.2. Efeito das variáveis do processo de eletrodeposição na composição dos depósitos Fe-Mo e Ni-Mo

No caso eletrodeposição de ligas Fe-Mo e Ni-Mo os trabalhos existentes na literatura³⁶ relatam que as variáveis como: razão de metais no banho, densidade de corrente, temperatura e pH interferem na composição das ligas as quais serão discutidas abaixo.

2.2.1. Composição do banho

Uma grande variedade de banhos ácidos e alcalinos têm sido investigados para deposição de ligas de molibdênio. Os banhos ácidos foram separados em banhos contendo ácidos inorgânicos e banhos contendo ácidos orgânicos. Já os banhos alcalinos foram divididos em amoniacaais, pirofosfatados e carbonatados e estes banhos contêm ainda agentes complexantes orgânicos.

Não há na literatura uma análise comparativa entre os diferentes tipos e composição dos banhos o que dificulta uma proposição do banho mais adequado para a eletrodeposição destas ligas. Em geral as ligas Ni-Mo têm sido mais estudadas que as de Fe-Mo e os banhos alcalinos são mais utilizados pois, dependendo do substrato, o mesmo pode ser corroído em meio ácido.

Alguns trabalhos publicados afirmam que os banhos contendo íons citrato em meio amoniacal e banhos contendo pirofosfatos são indicados para se obter depósitos com características físicas e propriedades de dureza e resistência à corrosão adequadas^{40,41}.

Brenner³⁶ relacionou a quantidade de Mo contido em ligas Fe-Mo e Ni-Mo eletrodepositadas, com a quantidade de Mo adicionada ao banho como pode ser ,

observado na Figura 2. Nas ligas Fe-Mo a quantidade de molibdênio eletrodepositado aumenta gradativamente com a concentração de Mo no banho até 12%, após esta porcentagem o aumento de molibdênio no depósito continua aumentando porém de maneira mais acentuada, tendendo a estabilizar em torno de 50% de Mo. Para ligas Ni-Mo o mesmo comportamento é observado, a diferença é que o molibdênio se deposita em maior quantidade nas ligas Fe-Mo do que nas ligas Ni-Mo independente da concentração de Mo no banho.

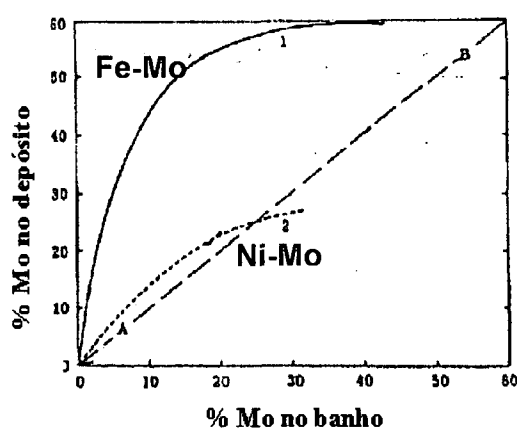


Figura 2- Relação entre a porcentagem de Mo no banho e no depósito, em soluções contendo citrato, $22\text{mA}/\text{cm}^2$, pH 6,0, (1) Fe-Mo e (2) Ni-Mo ³⁶.

2.2.2. Influência da concentração hidrogeniônica

Aumentando o pH de 2 para 7 ocorre um decaimento da porcentagem de Mo nos depósitos das ligas Fe-Mo e Ni-Mo, entretanto em pH acima de 7 ocorre um decréscimo na porcentagem de Mo. ³⁶

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de em diferentes pHs existirem diferentes espécies, por exemplo, em pH quase neutro a espécie do metal presente é o íon complexo MCit^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$), sendo o estado de oxidação do metal (II). A deposição de M ocorre a partir desta espécie enquanto para Mo a deposição ocorre a partir de MoO_4^{2-} , o Mo não se reduz à forma metálica e sim a MoO_2 , formando

um complexo intermediário $[\text{MoO}_2 / \text{MCit}]_{\text{ads}}$ e depois sendo reduzido a Mo (0). Em meio ácido as espécies presentes são diferentes, o complexo do metal apresenta hidrogênio em sua estrutura, formando o complexo MHCit , e o molibdênio forma o complexo intermediário $\text{H}_r \text{MoO}_4 \text{Cit}^{[5-r]}$ que é reduzido posteriormente a Mo (0). Este intermediário é mais eletroativo o que favorece a deposição de Mo em meios ácidos.

2.2.3. Influência da densidade de corrente de deposição

Uma variação na densidade de corrente de 1 a 20 mA/cm^2 geralmente é acompanhada de um decaimento na porcentagem de Mo no depósito e uma considerável redução na eficiência de corrente do cátodo.

Um exemplo da relação entre a densidade de corrente e a porcentagem de Mo contido no eletrodepósito pode ser observado na Figura 3. O efeito da densidade de corrente provavelmente depende de dois fatores: da difusão do íon metálico para o cátodo e da variação do pH no cátodo devido a camada de difusão. Um aumento da densidade de corrente aumenta o pH da camada de difusão devido à descarga de hidrogênio. E segundo os dados apresentados em pH acima de 8 ocorre um decaimento na porcentagem de Mo no depósito das ligas Fe-Mo e Ni-Mo.

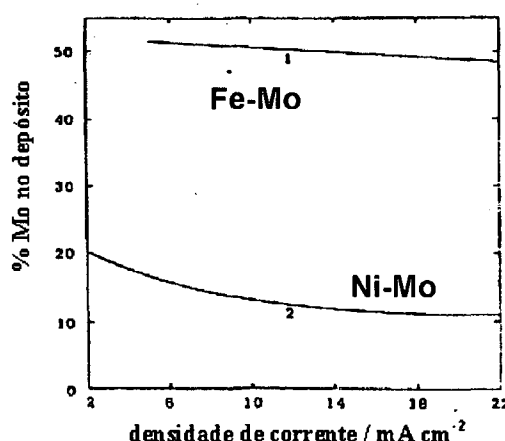


Figura 3-Influência da densidade de corrente na quantidade de Mo no depósito em banho contendo citrato, pH 6,0 (1) Fe-Mo e (2) Ni-Mo ³⁶.

2.2.4. Influência da temperatura

Segundo Chassaing⁴², que estudou a efeito da temperatura variando a densidade de corrente na eletrodeposição de ligas Ni-Mo, entre 40 e 60 °C, a quantidade de Mo no depósito aumenta com o aumento de temperatura e diminui com o aumento da densidade de corrente. Este último comportamento já era esperado e está de acordo com o observado na Figura 4. Em temperaturas superiores a 60 °C a quantidade de Mo no depósito começa a diminuir com o aumento da temperatura.

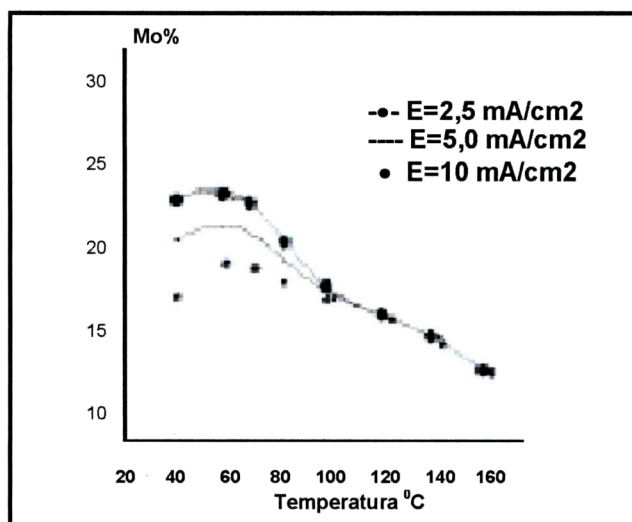


Figura 4- Porcentagem de Mo na liga em função da temperatura variando a densidade de corrente, em banho contendo citrato, pH 9.5 e substrato aço.

2.3. Alguns aspectos mais relevantes do molibdênio e suas ligas

O molibdênio foi descoberto em 1778 por Scheele, este metal de transição apresenta cor cinza-chumbo e por este motivo por muito tempo foi confundido com o grafite. Este metal não é encontrado na natureza na sua forma pura ou metálica mas sim na forma de minério de enxofre, a molibdenita MoS_2 . É nesta forma que ele é industrializado e vendido como óxido de molibdênio (MoO_3), principalmente, para as indústrias do aço. Os estados de oxidação mais comuns do molibdênio são IV, V e VI e dentre suas aplicações pode-se destacar seu uso em ligas, eletrodos e como catalisador. Por apresentar características incomuns com relação à maioria dos metais, a primeira aplicação do molibdênio foi em ligas fundidas. Destas características podemos destacar^{36,43}:

- **alta resistência ao ataque corrosivo**: não sofre ataque pela maioria dos ácidos comuns, exceto ácido nítrico e pode ser atacado por ácido sulfúrico fumegante. Não sofre ataque de soluções de soda cáustica e soluções contendo sais mancham, mas não corroem o molibdênio.

- **elevada dureza mecânica**: a 870°C a resistência de um cilindro de Mo é de 140 VHN e de uma liga de Mo com 0,45 % de titânio de 200 VHN. Nesta mesma temperatura esta liga possui uma resistência a tração de 5000 Kg/cm^2 que pode ser comparada com uma resistência de 1000 Kg/cm^2 de ligas consideradas duras.

- **baixo coeficiente de dilatação térmica**: o valor do coeficiente de dilatação é de $4,82 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, entre 0 e 100°C . Comparado com outros metais o molibdênio possui um grande módulo de elasticidade de Young's e portanto possui boa condutividade elétrica e térmica.

É devido às características apresentadas acima que as ligas contendo Mo são bastante interessantes para a indústria. A primeira liga fundida na qual o molibdênio foi incorporado foi o aço. Esta liga apresenta características muito melhores que a do ferro puro como maior dureza e maior resistência à corrosão. Ligas de Ni-Mo que variam em sua composição de 5 a 9% de Mo têm sido muito utilizadas em turbinas e

em fornos para combustão em altas temperaturas. Uma liga de cobalto, com 9% de molibdênio, foi aplicada na construção de satélites devida sua alta resistência a ataques corrosivos. Entretanto uma outra característica tem chamado atenção em relação ao uso do molibdênio: suas propriedades catalíticas. Combinado com níquel e cobalto o molibdênio tem sido usado na indústria do petróleo para remover compostos orgânicos sulfatados. Ligas a base de molibdênio têm sido ainda utilizadas para construção de ânodos aplicados para produção de hidrogênio, como citado no capítulo anterior.

As ligas eletrodepositadas têm sido muito estudadas porque o molibdênio não se deposita termicamente devido ao seu elevado ponto de fusão (2670°C) pois ocasionaria fusão do substrato. Também se deve salientar que é muito mais fácil eletrodepositar Mo na forma de liga com metais do grupo do ferro uma vez que

individualmente a deposição do seu óxido é favorecida, como pode ser observado analisando-se os potenciais de redução apresentados na Figura 5.

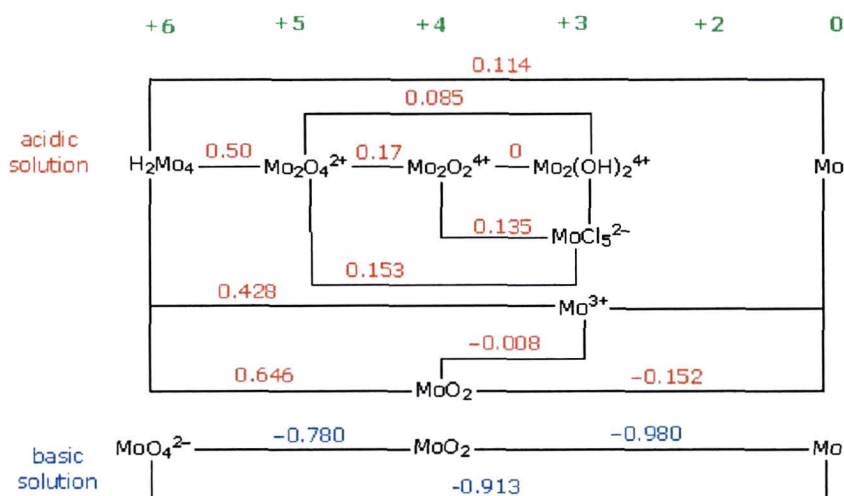


Figura 5 – Potenciais de redução e oxidação do molibdênio em meio ácido e meio básico⁴⁴.

Existem na literatura alguns trabalhos de caracterização de ligas Fe-Mo e Ni-Mo preparadas por fusão, além de trabalhos que relatam a aplicação deste tipo de ligas Ni-Mo para RDH, como já citado no capítulo anterior. Porém para ligas

eletrodepositadas Fe-Mo e Ni-Mo foram encontrados apenas dois trabalhos de caracterização, de Zhou^{45,46} et al. que investigaram a deposição destas por Espectroscopia Raman em pH 9 e observou que junto com a liga metálica foi depositado óxido de molibdênio, sendo possível propor um mecanismo de deposição para estas ligas.

Devido ao reduzido número de trabalhos, encontrados na literatura, sobre o estudo e caracterização destas ligas na forma eletrodepositada, motivou-nos a estudar o processo de eletrodeposição destas ligas antes de se fazer estudos para aplicação destas ligas na RDH. Desse modo foram feitas análises de deposição em diferentes pHs e diferentes razões molares, sendo os depósitos de Fe-Mo e Ni-Mo caracterizados por MEV, EDX e XPS, e os resultados descritos e discutidos nos próximos capítulos.

CAPÍTULO 3: MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As ligas eletrodepositadas de Fe-Mo e Ni-Mo foram caracterizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica em diferentes pHs e razões dos íons em solução. Para os eletrodepósitos obtidos foram feitas análises de composição por absorção atômica, XPS e EDX e análises morfológica por MEV. O efeito catalítico destas ligas para a RDH foi avaliado utilizando-se curvas de polarização, eletrólise contínua e foram determinados os parâmetros de Tafel. Desse modo, neste capítulo serão descritas, com detalhes, as soluções utilizadas durante os experimentos, os eletrodos, a célula eletroquímica e ainda serão descritos os procedimentos experimentais adotados durante a realização do trabalho.

3.1. Soluções eletrolíticas

Os reagentes utilizados para preparação das soluções de deposição foram os sais de ferro, de níquel e de molibdênio e citrato de sódio³³. A concentração hidrogeniônica do banho foi corrigida, para meio ácido com ácido cítrico e para meio básico, com carbonato de sódio, sendo as características destes reagentes especificados na Tabela 1.

Tabela 1- Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos

nome	Sulfato Ferroso	Sulfato de Níquel	Molibdato de Sódio	Citrato de Sódio	Carbonato de Sódio	Acido Cítrico
fórmula	$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Marca	Synth	Synth	Vetec	Vetec	Vetec	Biotec
% Pureza	99	98	99,5	99	99,5	99,5
PM/ g mol ⁻¹	278,01	262,85	241,95	294,10	105,99	210,14

As soluções de deposição foram preparadas variando a razão entre os íons Fe:Mo e Ni:Mo conforme a Tabela 2.

Tabela 2- Composição e concentração dos íons nos banhos.

Banho	Ni (II)/ mol L ⁻¹	Fe (II)/ mol L ⁻¹	Mo (VI)/ mol L ⁻¹	Ni (II)/ Mo(VI)	Fe(II)/ Mo(VI)
1	0.01			-	-
2		0.01		-	-
3			0.1	-	-
4	0.01	-	0.01	1:1	-
5	0.1	-	0.01	10:1	-
6	0.01	-	0.1	1:10	-
7	-	0.01	0.01	-	1:1
8	-	0.1	0.01	-	10:1
9	-	0.01	0.1	-	1:10

A concentração de citrato de sódio foi de 0,02 mol L⁻¹ e os pHs foram ajustados para pH 4,0, 6,0 e 10,0.

Para a realização dos experimentos de curvas de polarização, voltametria linear e eletrólise contínua foram utilizadas soluções de KOH 6 e 0,5 mol L⁻¹, sendo este reagente da Mallinckrodt, pureza de 99% e PM= 56,17 g/mol. Todas as soluções foram preparadas com água purificada obtida em um sistema Mili-Q.

3.2. Célula Eletroquímica

Para realização das voltametrias foi utilizada uma célula de vidro Pyrex[®] com capacidade de 50 ml e com um único compartimento contendo entrada e saída de água para termostatização. A tampa de Teflon[®] contém 5 orifícios, sendo três para entrada dos eletrodos e 2 para entrada e saída dos gases (Figura 6).

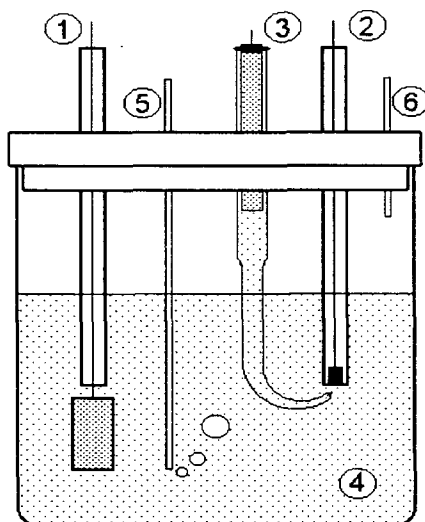


Figura 6 - Esquema de uma célula eletrolítica, (1) eletrodo auxiliar; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de referência.

3.3. Eletrodos

Os eletrodos utilizados variam de forma e material dependendo da técnica utilizada no estudo.

Voltametria Cíclica: Para as análises voltamétricas foram utilizados eletrodos circulares de trabalho de platina ($0,196 \text{ cm}^2$), referência de calomelano saturado e auxiliar de fio de platina. Foram utilizados ainda eletrodos de trabalho de cobre e aço doce, com área de $0,280 \text{ cm}^2$.

Eletrodeposição Galvanostática: A deposição da liga Fe-Mo foi feita sobre eletrodo de aço em formato de cachimbo ($0,280 \text{ cm}^2$) e placas de platina ($0,2 \text{ cm}^2$) utilizando ânodo platina. A deposição da liga Ni-Mo foi feita sobre os mesmos eletrodos de trabalho entretanto o ânodo era de níquel puro.

Curvas de Polarização ou Voltametria Linear: Para estes experimentos foram utilizados como eletrodo de trabalho os eletrodepósitos das ligas Fe-Mo e Ni-Mo, o eletrodo de referência de óxido de mercúrio, para diminuir o potencial de junção líquida, e eletrodo auxiliar de platina. Os eletrodos de trabalho foram construídos em formato de cachimbo, para diminuir a queda ôhmica e facilitar a liberação das bolhas de hidrogênio (figura 7).

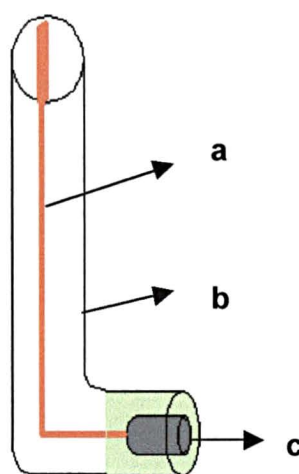


Figura 7 - Esquema de montagem de eletrodos de trabalho na forma de cachimbo
(a) fio de cobre (b) tubo de vidro em forma de cachimbo (c) barra de aço.

3.4. Equipamentos

As medidas voltamétricas foram obtidas com o auxílio de um potenciostato galvanostato da EG&PARC modelo 273, acoplado a um microcomputador e comando via software M270 da EG&PARC e as curvas de polarização por um potenciostato galvanostato MQPG-01 Microquímica .

Na deposição galvanostática foi utilizada uma fonte AC/DC MPS-303D Minipa e para controlar a corrente, um multímetro digital ET-2040 Minipa.

Os eletrodepósitos foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X empregando-se o equipamento VG Microtech Multilab ESCA 3000 e a superfície morfológica foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura da Philips XZ-30. A composição também foi analisada por energia dispersiva de raios-X, executado em um equipamento EDX Microanalyser Link Analytical Modelo QX2000 e por espectroscopia de absorção atômica com um equipamento marca Perkin Elmer, modelo 4100.

3.5. Obtenção das curvas de voltametria cíclica e linear

Foi avaliado o processo de deposição e dissolução dos metais individuais e das ligas, sobre eletrodos de platina, cobre e aço por voltametria cíclica.

O estudo foi realizado entre um potencial de 1,8 e -1,8V, sendo variado o potencial de inversão negativo (-0,5; -1,2; -1,5 e -1,8 V), com uma velocidade de varredura de 5 e 50 mV/s. As curvas foram realizadas variando a concentração dos íons e o pH das soluções, segundo a Tabela 2.

Nas curvas de polarização (voltametria linear) o potencial inicial foi de 0,2 V e o final de -1,4 V, sendo a velocidade de varredura de 0,5 mV/s.

3.6. Obtenção dos parâmetros de Tafel

As curvas de polarização foram feitas utilizando-se o programa MQPG-microquímica, modo especial galvanostático, sendo que era aplicada uma corrente catódica crescente na faixa 1 μ A a 500 mA e o potencial era coletado. O eletrodo

permanecia polarizado durante um período de 5 minutos e depois saltava para o próximo valor programado de corrente.

3.7. Obtenção dos depósitos

Os eletrodepósitos foram crescidos galvanostaticamente para serem utilizados nas análises de polarização e para análises de caracterização por XPS e microscopia acoplada ao EDX. O tempo de deposição das ligas para todas as análises foi de 30 minutos, a densidade de corrente de 30 mA/cm² e a temperatura de 25 °C, sob agitação constante, os banhos utilizados foram os da tabela 2.

Para as análises de absorção atômica (AAS), foram feitas deposições potencioestáticas em dois diferentes potenciais, -0,8 V e -1,5 V, durante 30 minutos. Em seguida foi feita a dissolução destes depósitos por varredura linear, entre -1,5 V e 1,5 V a 10 mV/s, em uma célula contendo 10 ml de solução de citrato de sódio 0,02 mol L⁻¹.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as ligas eletrodepositadas de Fe-Mo e Ni-Mo. Serão descritos os resultados de voltametria cíclica para diferentes potenciais catódico de inversão e concentração dos íons em pH 4,0, 6,0 e 10,0. Também serão apresentados os experimentos de voltametria catódica linear em solução alcalina para os eletrodepósitos obtidos nos pH 4,0 e 6,0 visando analisar a atividade catalítica destes na RDH. Para os eletrodepósitos obtidos em pH 4,0 serão apresentados os resultados de MEV, EDX, XPS e ainda a composição das ligas obtida por AAS. Finalmente será analisado o desempenho destas ligas para a RDH determinando-se os parâmetros de Tafel.

4.1. Ligas Fe-Mo

4.1.1. Comportamento voltamétrico dos metais individuais e das ligas

Um estudo preliminar da influência do substrato na resposta voltamétrica de deposição de dissolução das ligas de Ni-Mo e Fe-Mo foi realizado. Para tanto foram escolhidos os substratos de Cu e aço devido ao baixo custo destes materiais e a possibilidade de obtenção dos mesmos na forma de lâminas, o que facilitaria a posterior utilização destes eletrodos como cátodos nos eletrolisadores. Na figura 8 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de aço e de cobre em diferentes razões molares dos íons Fe:Mo. Na Figura 8 b observa-se um pico catódico próximo a $-0,25$ V, referente ao processo de deposição dos metais sobre o cobre. O potencial de pico praticamente não se desloca com a composição do eletrólito. Para o eletrodo de aço (Figura 8a) a deposição dos metais ocorre em potenciais mais negativos e não se observa pico catódico definido mas sim um patamar em torno de $-1,0$ V. Na varredura anódica observa-se uma resposta que depende da composição do eletrólito tanto para o eletrodo de aço quanto para o de cobre mas vale salientar que para os dois casos

ocorre a dissolução do substrato, que é caracterizada pelo aumento exponencial da corrente em potenciais mais positivos. A corrosão dos eletrodos também pode ser observada visualmente comprovando o que foi observado nos voltamogramas. O mesmo comportamento foi observado para os depósitos de Ni-Mo. Desse modo a janela de potencial em que se pode estudar o processo de deposição e dissolução das ligas Fe-Mo e Ni-Mo, sobre estes metais, está restrita a potenciais menos positivo. Com base nestes resultados optou-se por utilizar apenas o eletrodo de platina como substrato nos estudos de voltametrias descritos a seguir.

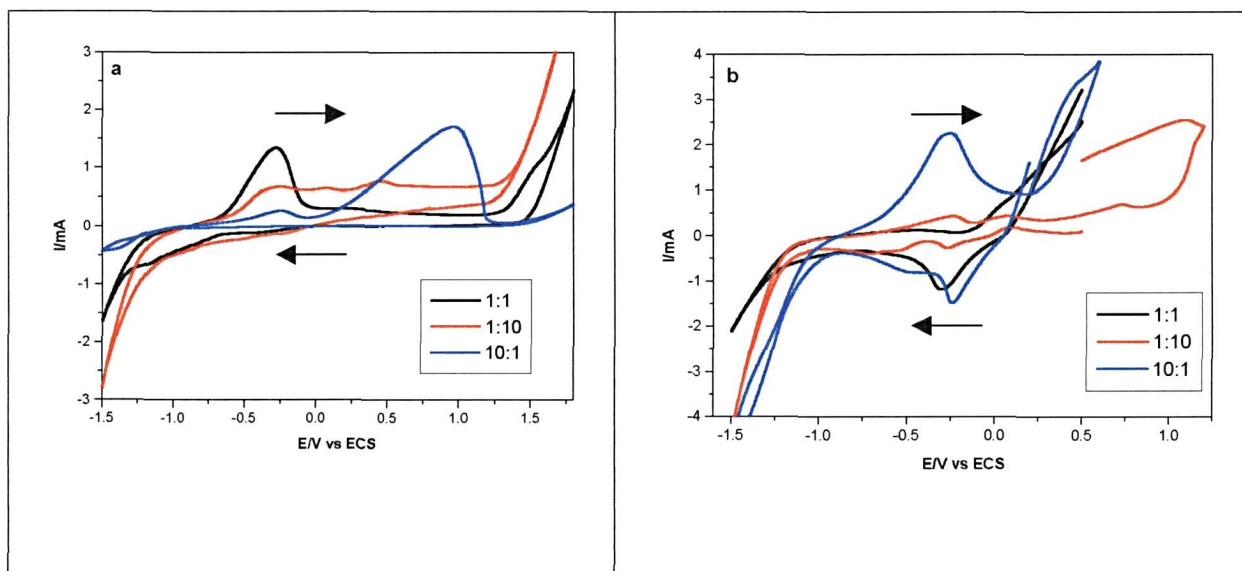
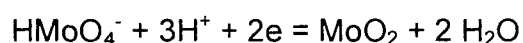


Figura 8 - Voltamogramas da liga Fe-Mo variando a razão dos íons em substrato de (a) aço e (b) cobre, pH 6,0 , 50 mV/s, em citrato de sódio .

Na figura 9 apresentam-se os voltamogramas obtidos para os metais individuais e a liga Fe-Mo nos pH 4,0, 6,0 e 10,0. Pode-se observar para as curvas correspondentes ao ferro, no pH 6,0 e 10,0 um pico catódico em $-0,7$ V e um pico anódico em $-0,1$ V, os quais podem ser atribuídos à deposição e dissolução do metal. No pH 4,0 ocorre um deslocamento de potencial que pode ser associado a maior estabilidade do complexo de Fe (II). Nos outros pHs a espécie Fe (III) pode estar presente, mais ainda assim estes picos são característicos do ferro neste meio^{47,48}.

Segundo a literatura o molibdênio puro não se deposita na forma metálica sem a presença de outros metais³⁶, portanto, analisando-se as curvas do molibdênio, na Figura 9, pode-se concluir que o pico catódico que aparece em $-0,8$ V é característico da deposição do óxido de Mo e ocorre segundo a reação abaixo:



Este pico apresenta maior corrente em pH 4,0 do que nos outros pHs devido à deposição do óxido ser favorecida em meio ácido^{49,50}. Este fato pode ser evidenciado pela diminuição da corrente de pico catódica em $-0,8$ V quando se varia de pH 4,0 para pH 10,0. O pico anódico que aparece em torno de $1,0$ V para o Mo, em pH 10,0, está relacionado à oxidação do citrato⁵¹.

Para o caso dos voltamogramas que representam a liga, no pH 4,0, foi observado um pico em $-0,8$ V que está relacionado a deposição do óxido de molibdênio, enquanto em torno de $-1,3$ V aparece outro pico catódico que pode ser atribuído a deposição da liga Fe-Mo. No voltamograma que representa a liga em pH 10,0 observa-se apenas um pequeno patamar em torno de $-0,8$ V referente à deposição do óxido de molibdênio e outro pico catódico em $-1,3$ V de deposição da liga. Estes dois picos catódicos na deposição da liga podem ser associados, com base nos dados da literatura, à deposição do molibdênio em duas etapas, sendo que na primeira etapa o íon passa de Mo (VI) para Mo (IV) formando o MoO_2 .

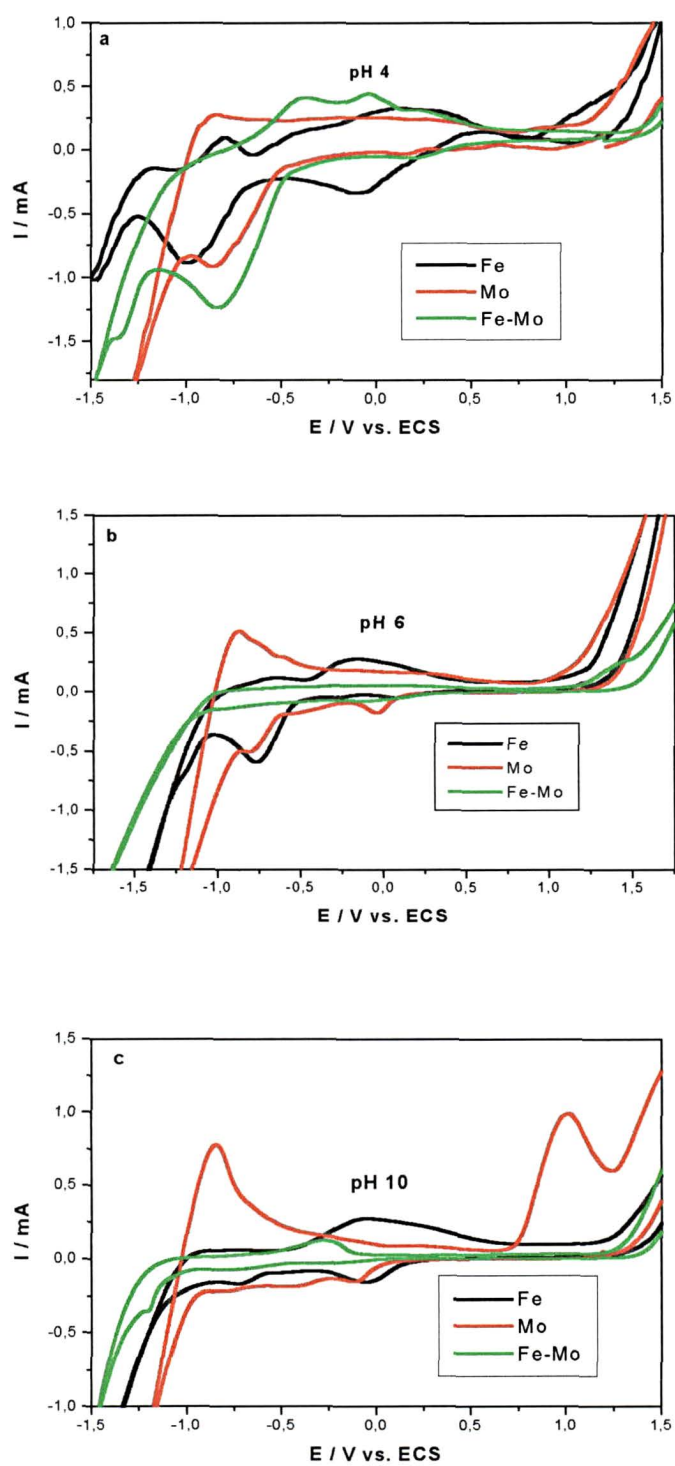


Figura 9: Voltamogramas dos metais individuais e ligas Fe-Mo na razão 1:1 dos íons em diferentes pHs (a) pH 4,0; (b) pH 6,0; (c) pH 10,0 , 50 mV/s, em citrato de sódio.

Na segunda etapa ocorre conjuntamente a deposição do ferro e a redução de Mo (IV) para Mo (0). Em pH 6,0 não se observa pico característico de deposição da liga nesta razão porque provavelmente a eletrodeposição ocorre em potenciais mais negativos simultaneamente com a RDH. Comparando os voltamogramas entre os diferentes pHs pode-se observar que, no pH 4,0, os picos de deposição e dissolução são mais bem definidos.

4.1.2. Influência da concentração dos íons

Para analisar a variação da concentração dos íons foram utilizadas soluções na razão: 1:1; 1:10 e 10:1 de Fe:Mo. Nas Figuras 10 a-c estão representados os voltamogramas obtidos para estas soluções nos pHs 4,0, 6,0 e 10,0, respectivamente.

De uma forma geral observa-se, para todas as composições das soluções e pHs, basicamente um pico catódico e um pico anódico, entretanto os potenciais e as correntes de pico variam bastante com os parâmetros estudados.

Nas curvas que representam a razão molar 10:1 de Fe:Mo pode-se observar, independentemente do pH, um pico de corrente catódico em $-1,3$ V e um pico anódico em $-0,4$ V. Estes picos podem ser atribuídos a redução e dissolução da liga. Nestas curvas não foi observado o pico catódico em $-0,8$ V, o que indica que com o aumento da concentração de íons Fe a deposição do Mo pode estar ocorrendo em uma única etapa, reduzindo-se diretamente a Mo (0). No pH 4,0 o pico anódico apresenta uma maior intensidade de corrente, o que indica que a deposição da liga foi favorecida neste pH. Este processo será explicado mais adiante quando for discutida a influência do pH na deposição das ligas. Nos voltamogramas que representam a razão molar 1:10 observa-se, apenas em pH 4,0, um pico catódico em $-0,9$ V, o qual pode ser atribuído à deposição preferencial de óxido de molibdênio. Na varredura anódica não foram

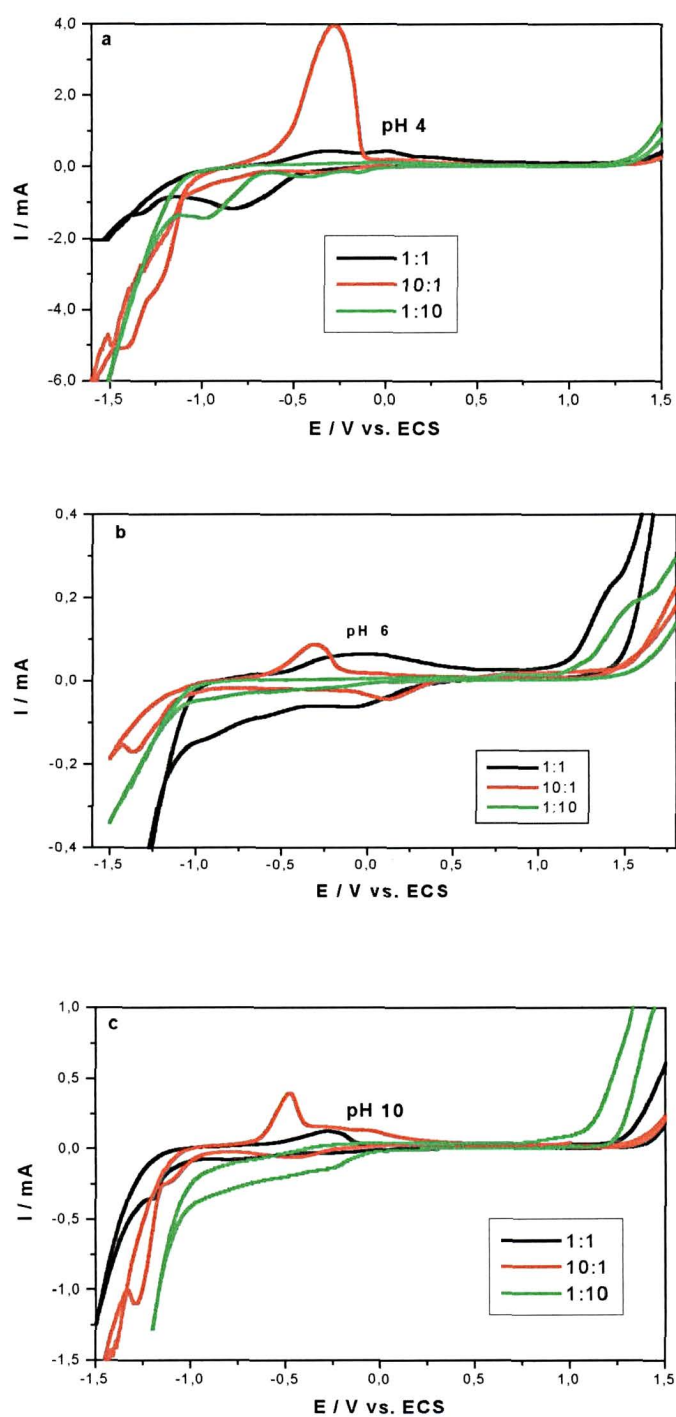


Figura 10 - Voltamogramas da liga Fe-Mo, variando a razão dos íons em (a) pH 4,0,0 ;(b) pH 6,0 e (c) pH10 , 50 mV/s, em citrato de sódio .

observados picos de dissolução em nenhum dos pHs, o que demonstra uma certa irreversibilidade no processo de formação do óxido.

Nas curvas que representam a razão 1:1, considerando a varredura catódica, em pH 4,0 e 10,0, verifica-se a presença do pico em $-0,8\text{V}$, característico da deposição do óxido de molibdênio, e um pico em $-1,3\text{ V}$ de deposição da liga. Enquanto para a varredura anódica observa-se um ombro em $-0,3\text{ V}$ que pode ser atribuído à dissolução da liga. Já no pH 6,0, a deposição da liga pode estar ocorrendo juntamente com a redução de hidrogênio, o que impossibilita a visualização do pico de deposição da liga. Porém pode ser observado um ombro na varredura anódica, em $-0,2\text{ V}$, que pode ser atribuído à dissolução da liga.

4.1.3. Influencia do potencial catódico de inversão

Na Figura 11 apresentam-se os voltamogramas obtidos para a deposição e dissolução de Fe-Mo, em pH 4,0 e razão 1:1, em diferentes potenciais catódicos de inversão.

Analisando a Figura 11 é possível caracterizar os picos de corrente anódica e catódica. Na primeira varredura, que vai até $-0,5\text{ V}$, observa-se apenas um pico de corrente catódica em $0,3\text{ V}$, que é atribuído à redução do citrato quando esta curva é comparada com a voltametria do branco, isto é na ausência dos íons metálicos. Para varredura até $-1,2\text{ V}$ observa-se um pico largo de corrente catódico próximo a $-0,8\text{ V}$, que pode ser atribuído à deposição do óxido de molibdênio. Para o potencial de inversão de $-1,5\text{ V}$ aparece um pico catódico em $-1,3\text{ V}$, que pode ser atribuído a deposição da liga Fe-Mo. Na parte anódica observa-se 3 picos nos potenciais $-0,3$; $0,0$ e $0,3\text{ V}$. Os dois primeiros picos (a_1 e a_2) só aparecem para potenciais de inversão mais negativos do que $-1,2\text{ V}$ e podem ser atribuídas as dissoluções do óxido e da liga Fe-Mo, respectivamente. O pico a_3 aparece no potencial de inversão de $-0,5\text{ V}$ e está relacionado ao eletrólito de suporte e sua intensidade não varia para potenciais mais negativos de inversão.

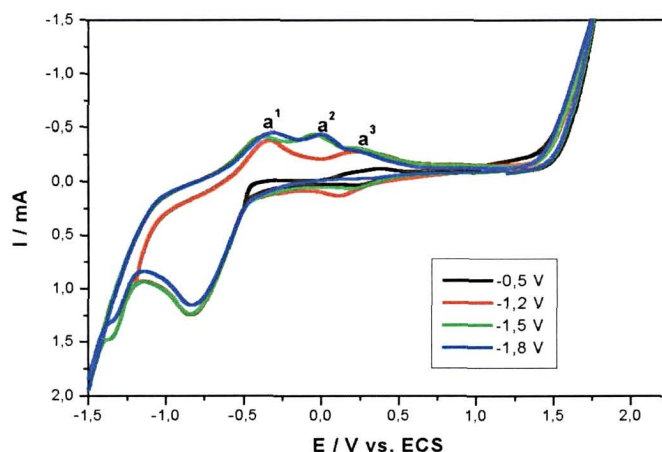


Figura 11 - Voltamograma variando o potencial de inversão para liga Fe-Mo em pH 4,0, na razão 1:1, 50 mV/s, em citrato de sódio .

Na Figura 12 apresentam-se os voltamogramas obtidos com a variação do potencial catódico de inversão em diferentes pHs e razão molar dos íons de 10:1. Analisando a Figura 12 pode-se observar que quanto mais negativo for o potencial de inversão maior é a corrente de pico anódica em $-0,3 \text{ V}$, nos três pHs em questão. Este aumento de corrente já era esperado, pois quanto mais negativo é o potencial de inversão, maior a quantidade de espécies reduzidas e conseqüentemente haverá maior quantidade de material depositado para ser oxidado.

Os voltamogramas das razões 1:1 e 1:10 de Fe:Mo não apresentaram diferenças nas correntes anódicas e catódicas em pH 6,0 e 10,0, com a variação do potencial de inversão.

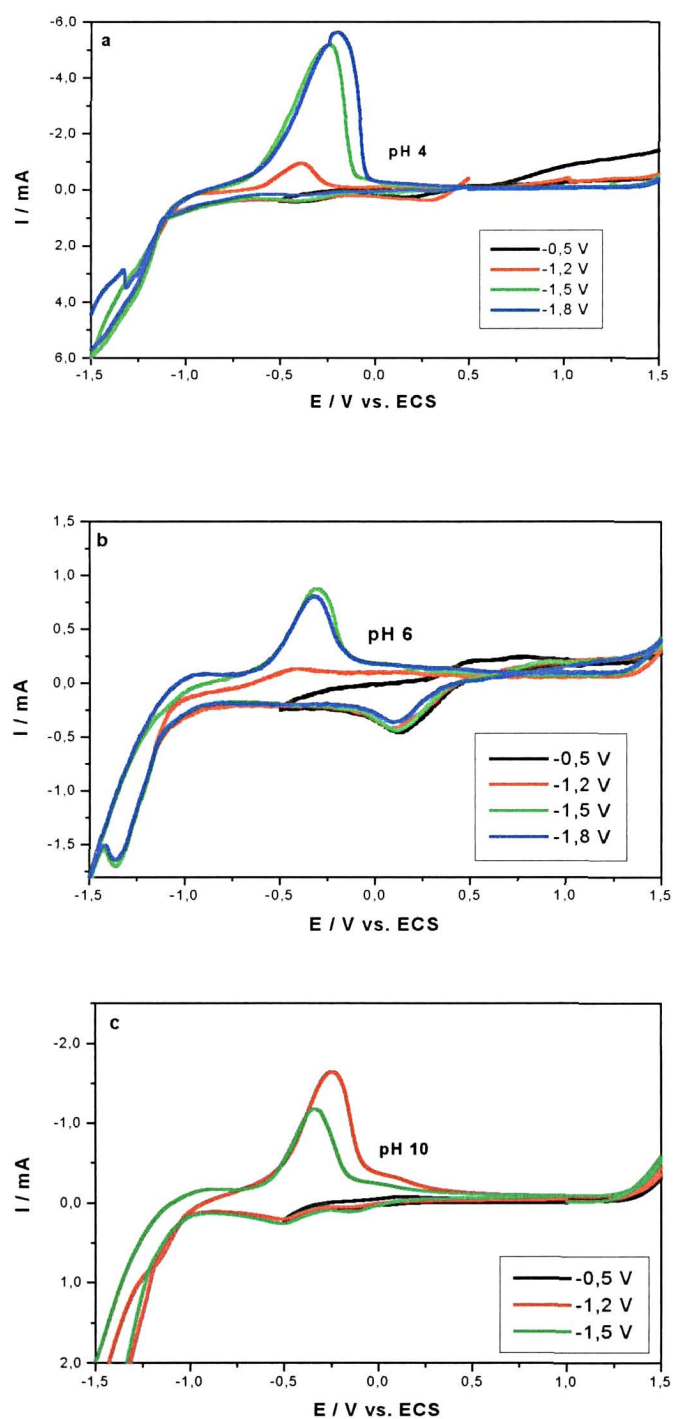


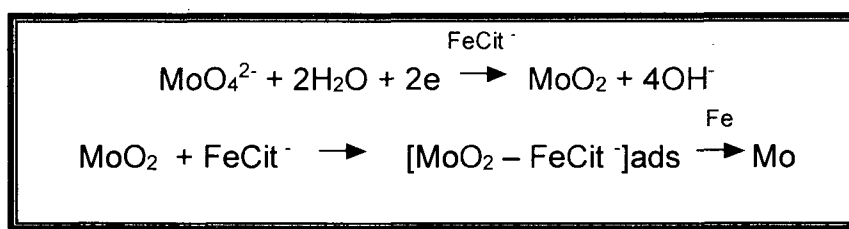
Figura 12 - Voltamogramas variando o potencial de inversão negativo da liga Fe-Mo na razão 10:1, (a) pH 4,0; (b) pH 6,0 e (c) pH 10,0, 50mV/s, em solução de citrato.

4.1.4. Influência do pH

Na figura 13 estão representados os voltamogramas obtidos para a razão 10:1 em diferentes pHs. Observa-se em pH 4,0 uma maior corrente de pico anódico, o que indica um favorecimento na deposição da liga neste meio, pois as espécies formadas neste pH são mais eletroativas⁵².

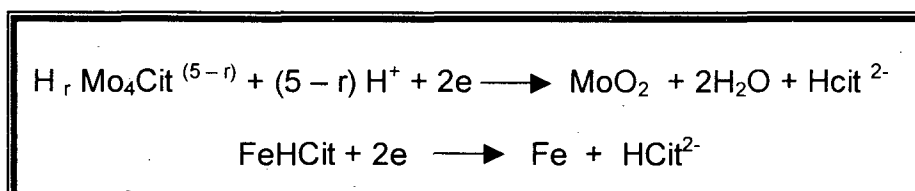
Em meio básico a formação da liga Fe-Mo ocorre por meio da formação de uma espécie intermediária entre o óxido de molibdênio e o complexo ferro-citrato, como mostra o mecanismo proposto abaixo^{53,54}:

Meio Básico



Em meio ácido não ocorre a formação deste intermediário e as espécies formadas depositam-se mais facilmente, o que leva a uma maior corrente pico anódica em -0,3 V no pH 4,0. Abaixo está representado o mecanismo neste meio, onde o valor r varia entre 1, 2 e 3.

Meio Ácido



Este fenômeno pode ser explicado pelo fato das constantes de formação das espécies em meio ácido serem menores que as constantes em meio básico. No entanto na varredura catódica da curva não se observa o pico em -0,8 V referente a deposição do óxido de molibdênio e do metal, mostrando que a deposição do óxido e

dos metais para formar a liga está ocorrendo em uma única etapa em $-1,3$ V.

Na curva que representa o pH 6,0, tanto a corrente de pico catódica quanto a anódica, são cerca de dez vezes menores que as apresentadas nos outros pHs estudados. Este fato poderia ser explicado pela possibilidade de estar ocorrendo um processo misto de formação de espécies de meio ácido e meio básico.

Nos pHs 4,0 e 10,0 durante a varredura catódica há o cruzamento da corrente após a inversão da varredura, isto é, a corrente na varredura inversa é maior do que na varredura direta, a qual é característica de um processo de nucleação.

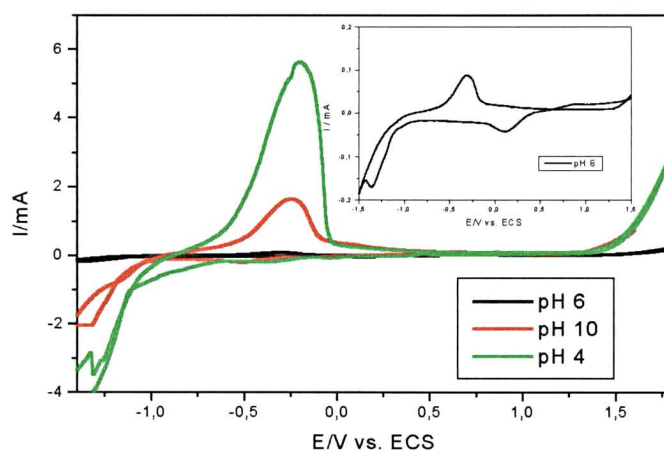


Figura 13 - Voltamogramas da liga Fe-Mo em diferentes pHs, razão 10:1, 50 mV/s, em citrato de sódio.

4.2. Ligas Ni-Mo

4.2.1. Comportamento voltamétrico dos metais individuais e das ligas

A figura 14 representa os voltamogramas de deposição e dissolução dos metais individuais e da liga nos pH 4,0, 6,0 e 10,0. Nesta figura, para as curvas referente ao níquel em pH 4,0, observa-se um pico catódico em -1,0 V que pode ser atribuído a deposição de hidróxido de níquel. Nos pHs 6,0 e 10,0 não são observados picos de deposição para este metal. Analisando a parte anódica dessas curvas, não são observados picos de dissolução em qualquer um dos pHs, provavelmente devido a passivação do Ni^{55} .

Analisando ainda a Figura 14 para as curvas que representam a liga Ni-Mo na razão 1:1 dos íons, independente do pH, não foram observados picos catódicos e anódicos característicos da liga.

4.2.2. Influência da concentração dos íons

Os voltamogramas para o Ni-Mo foram obtidos nas mesmas condições que os voltamogramas Fe-Mo, variando as razões molares dos íons segundo a tabela 2. Estes voltamogramas estão representados nas figuras 15a-c, para diferentes pHs.

Analisando as figuras 15b e 15c o que se observa, é que, independentemente da razão molar dos íons, os voltamogramas não apresentam picos catódicos e anódicos. Provavelmente as espécies formadas nestes meios são pouco eletroativas, além de que a deposição da liga pode estar ocorrendo simultaneamente com a reação de evolução de hidrogênio, o que impossibilita a visualização de algum pico de deposição. A ausência de picos na região anódica das curvas implica em processo de passivação da liga ou em um processo irreversível de deposição da liga.

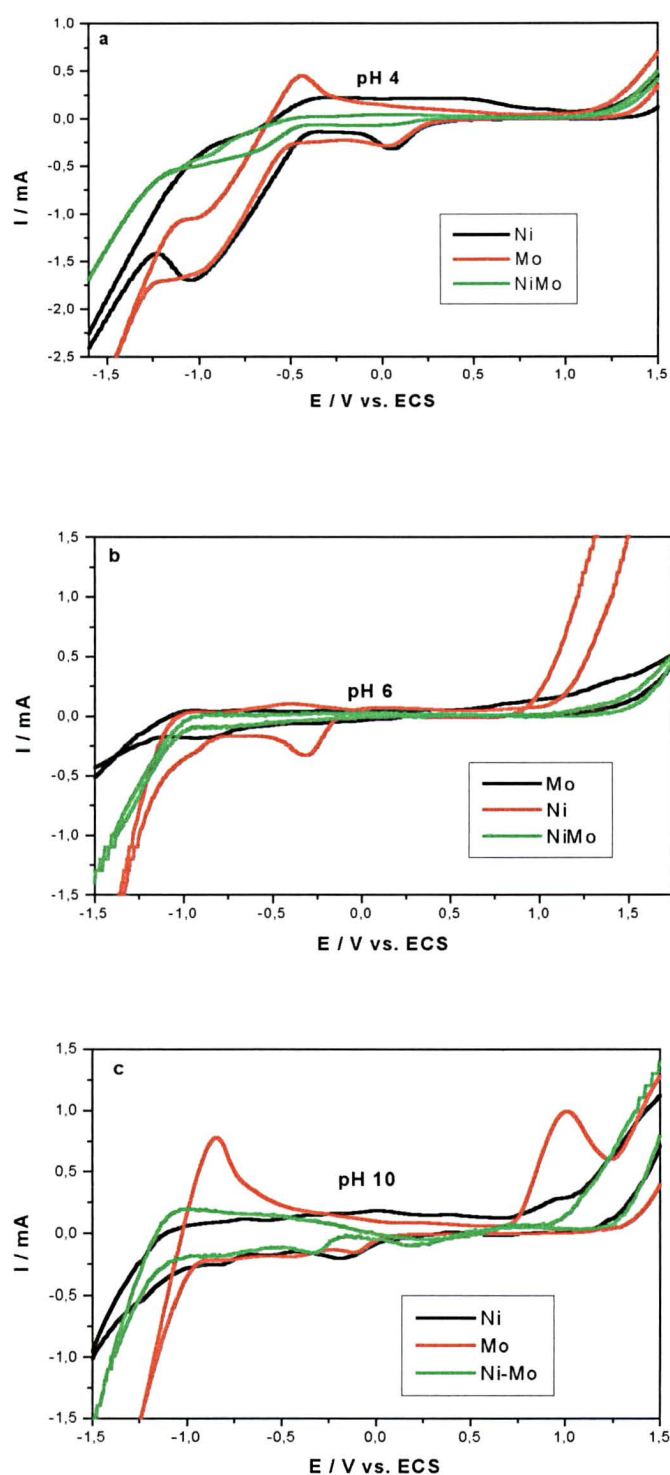


Figura 14- Voltamogramas cíclico de solução contendo Ni, Mo e Ni-Mo na razão 1:1 dos íons, (a) pH 4,0, (b)pH 6,0 e (c)pH 10,0, 50mV/s, em citrato de sódio.

Analisando os voltamogramas obtidos na Figura 15 a, em pH 4,0 e razão 1:1, observa-se em $-0,8$ V um pico de deposição que pode ser atribuído a deposição simultânea dos óxidos/hidróxidos dos metais. Nas curvas que representam a razão 10:1 de Ni:Mo, aparece um segundo pico catódico em $-1,3$ V que está relacionado a uma segunda etapa de deposição da liga, onde ocorre a redução dos íons Mo (IV) a Mo (0), como no caso da liga Fe-Mo.

4.2.3. Influência do potencial catódico de inversão

As análises foram feitas sob as mesmas condições das realizadas com íons Fe e Mo, porém como nos pHs 6,0 e 10,0 não foram observados picos anódicos e catódicos. Na figura 16 apresentam-se os voltamogramas cíclicos com variação do potencial catódico de inversão no pH 4,0 para a razão 10:1.

Observa-se na Figura 16 dois picos catódicos característicos do processo de eletrodeposição desta liga, um em $-0,8$ V da deposição do óxido de molibdênio e hidróxido de níquel, e outro em $-1,3$ V característico da formação da liga com Mo (0). Na parte anódica da curva pode-se observar em $-0,3$ V um pico de dissolução referente à dissolução da liga que aumenta quanto mais negativo for o potencial de inversão. Esta observação indica que a eletrodeposição da liga ocorre em potenciais mais negativos que $-1,0$ V. Observa-se ainda que na inversão de potencial há um entrecruzamento das correntes o que é característico de processos de nucleação.

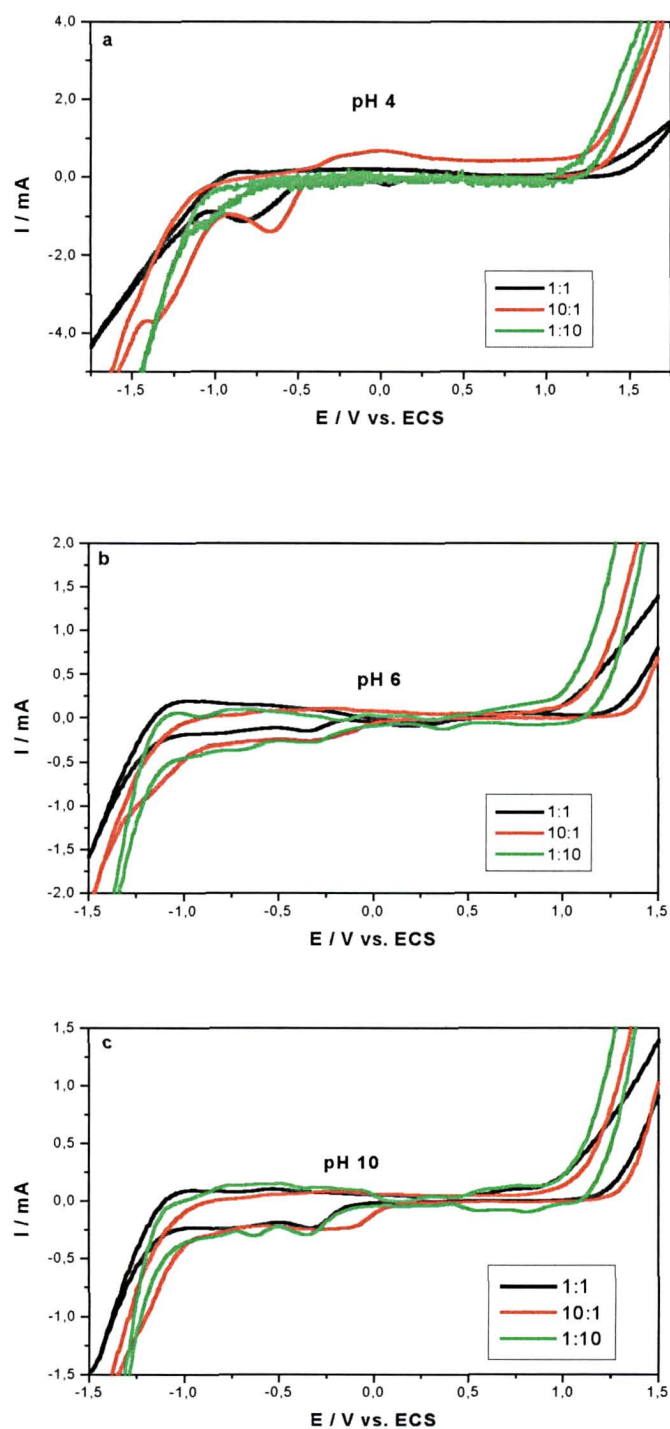


Figura 15 - Voltamogramas da liga Fe-Mo variando a razão dos íons, (a) pH 4,0, (b) pH 6,0 e (c) pH 10,0, 50 mV/s, em citrato de sódio .

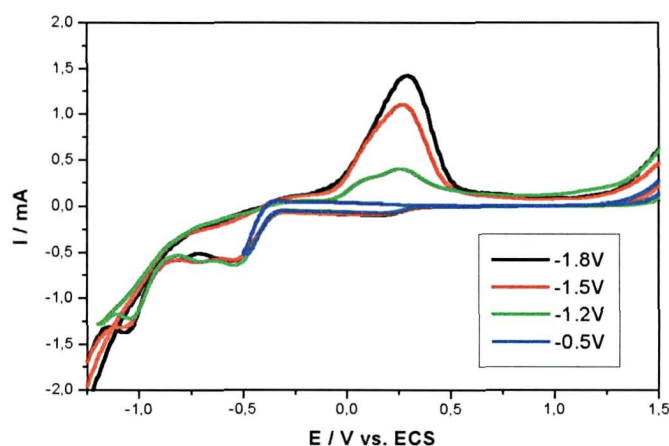


Figura 16 - Voltamograma variando o potencial de inversão para liga Ni-Mo na razão 10:1, em pH 4,0, na razão 10:1, a 50 mV/s , em citrato de sódio .

4.2.4. Influência do pH

Na figura 17, que representa os voltamogramas da liga Ni-Mo na razão 10:1e em diferentes pHs, pode-se observar picos de corrente catódicos e anódicos apenas em pH 4,0. Neste pH a corrente em toda faixa de potencial de deposição e dissolução é maior devido à facilidade de deposição da liga neste meio. O mecanismo proposto é o mesmo que para ligas Fe-Mo e como discutido, já era esperada uma maior corrente de pico catódica para dissolução da liga em pH 4,0, devido às espécies formadas neste meio serem mais eletroativas. Entretanto a corrente de pico anódica em $-0,3\text{ V}$ é cerca de três vezes maior para liga Fe-Mo, indicando que as espécies formadas com íons Ni^{2+} são menos eletroativas do que as espécies formadas com os íons Fe^{2+} . Para liga Fe-Mo não se observa nestas mesmas condições o pico em $-0,8\text{ V}$ referente à deposição do óxido e do metal, o que implica para liga Ni-Mo uma deposição em duas etapas, enquanto a deposição da liga Fe-Mo ocorre apenas em uma etapa.

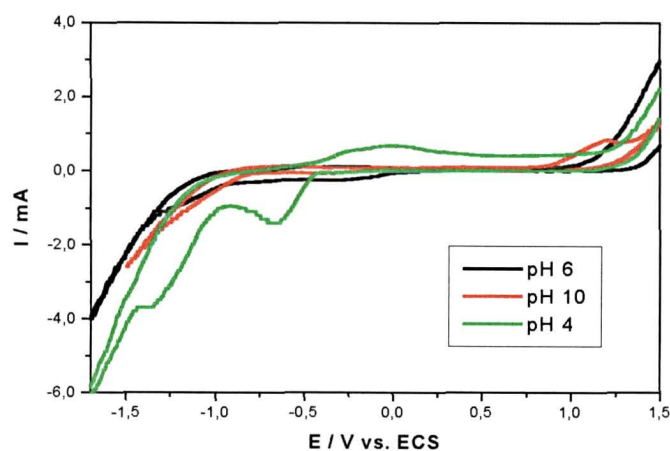


Figura 17 - Voltamogramas da liga Ni-Mo, razão 10:1, em diferentes pHs, 50 mV/s, em citrato de sódio.

De um modo geral os quadros abaixo resumem os resultados do estudo voltamétrico da parte catódica das curvas, para as ligas Fe-Mo e Ni-Mo. Sendo que para ligas Fe-Mo pode-se melhor observar os picos de deposição e que independentemente da liga, em pH 4,0, os picos apresentaram melhor definição.

Fe-Mo	1:1	10:1	1:10
pH 4	2 picos (-0,8 e -1,3V)	1 pico (-1,3 V)	1 pico (-0,8 V)
pH 6	Ombro (-0,8 V)	1 pico (-1,3 V)	Ombro (-0,8 V)
pH 10	Ombro e Pico (-0,8 e -1,3V)	1 pico (-1,3 V)	Ombro (-0,8 V)

Ni-Mo	1:1	10:1	1:10
pH 4	1 pico (-0,8 V)	2 picos (-0,8 e -1,3 V)	–
pH 6	–	–	–
pH 10	Ombro (-0,8 V)	–	Ombro (-0,8 V)

4.3. Curvas de polarização

As curvas de polarização foram realizadas a 0,5 mV/s em um potencial inicial de 0,0 V e final em -1,4 V em solução de KOH 0.5 mol L⁻¹ com o objetivo de encontrar qual liga apresenta menor potencial para RDH e se ter uma primeira análise comparativa das propriedades catalíticas de cada uma das ligas obtidas. Os depósitos foram feitos sobre eletrodos de aço, em pH 4,0, 6,0 e 10,0, utilizando os banhos descritos na tabela 2.

A figura 18 representa as voltametrias lineares para as ligas Fe-Mo e Ni-Mo na razão 1:1 dos íons em solução, nos diferentes pHs.

Comparando-se as curvas obtidas na figura 18, observa-se que apenas uma corrente catódica, que aumenta exponencialmente, relacionada a RDH. Observa-se ainda que o potencial em que a corrente catódica começa a fluir varia para cada um dos depósitos analisados. Os depósitos de Fe-Mo e Ni-Mo, obtidos em pH 4,0, apresentaram o mesmo comportamento e as curvas são praticamente coincidentes. Nesse caso observou-se para estes depósitos um menor sobrepotencial (ou potencial mais positivo) para o início da RDH, em -1,05 V, sendo este potencial cerca de 200 mV mais positivo que o potencial observado quando o substrato é de aço, nas mesmas condições. Analisando ainda esta figura, observa-se que tanto para os depósitos

obtidos no pH 10,0 como no pH 6,0, as ligas Fe-Mo apresentam menor sobre potencial para RDH que as ligas Ni-Mo, para o intervalo de potencial considerado. Para todos os depósitos obtidos o potencial onde ocorre a RDH é mais positivo do que para o substrato de aço sem recobrimento, exceto para a liga Ni-Mo na razão 1:1 depositada em pH 6,0. Este fato poderia ser explicado pela possível formação de um filme passivo sobre o depósito neste pH, o que aumentaria a queda ôhmica no sistema levando a um maior sobrepotencial. Esta suposição pode ser reforçada considerando que os voltamogramas de Ni-Mo obtidos em pH 6,0 não apresentaram picos de deposição ou dissolução (Figura 15 b) Para as ligas depositadas nas outras razões observa-se o mesmo comportamento de potencial em relação à diferença de pH.

Para as ligas que apresentaram menor sobrepotencial para a RDH foram feitas as curvas de polarização em KOH 6,0 mol/L, que é a concentração normalmente utilizada nos eletrolisadores e para estudar a RDH.

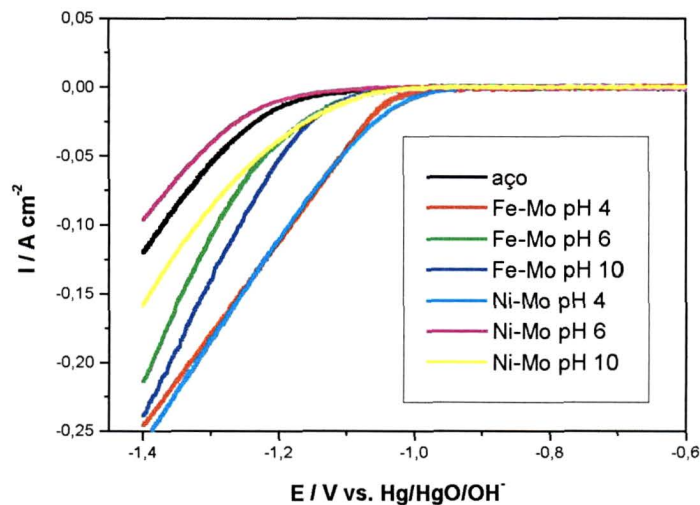


Figura 18 - Curva de polarização Ni-Mo e Fe-Mo na razão 1:1, variando pH dos depósitos, 0,5 mV/s, KOH 0,5 mol/L.

Na figura 19 são apresentadas as curvas de polarização em KOH 6,0 mol/L das ligas depositadas nas diferentes razões molares, em pH 4,0. Analisando-se a

figura 19 a observa-se um menor sobrepotencial para a RDH quando se utilizam ligas de Fe-Mo na razão 10:1 dos íons em solução, enquanto para liga Ni-Mo (figura 19b) foi observado um menor sobrepotencial para a RDH no depósito obtido na razão 1:1. Para a liga Fe-Mo depositada na razão 10:1 aparecem vários ruídos na voltametria linear devido a grande quantidade de bolhas de hidrogênio que estavam sendo produzidas.

Tanto para a liga Fe-Mo quanto para a Ni-Mo, o aumento na concentração de Mo na solução de deposição, levou a obtenção de depósitos que apresentam um sobrepotencial para a RDH mais elevado, indicando que o aumento de Mo prejudica a atividade catalítica destes depósitos. Pode-se observar ainda que os potenciais onde ocorre a RDH, tanto para as ligas Fe-Mo quanto para ligas Ni-Mo, são mais positivos para KOH 6,0 mol L⁻¹ do que em KOH 0,5 mol L⁻¹, isto porque um aumento da concentração de íons diminui a resistência da solução.

Para uma melhor comparação entre as curvas de polarização apresentadas nas figuras 18 e 19 foi tomado o potencial a 90 mA/cm² foi para todas as curvas e construída a Tabela 3.

Tabela 3- Potencial correspondente a uma corrente de 90 mA cm⁻² tomada das Figuras 19 e 20 para ligas eletrodepositadas em diferentes pHs.

E/ V em KOH 0.5 mol L⁻¹			
Razão molar	PH	Fe:Mo	Ni:Mo
1:1	4.0	-1.16	-1.17
1:1	6.0	-1.28	-1.40
1:1	10.0	-1.25	-1.31
E/ V em KOH 6.0 mol L⁻¹			
1:1	4.0	-0.78	-0.83
10:1	4.0	-0.66	-0.87
1:10	4.0	-0.81	-1.01

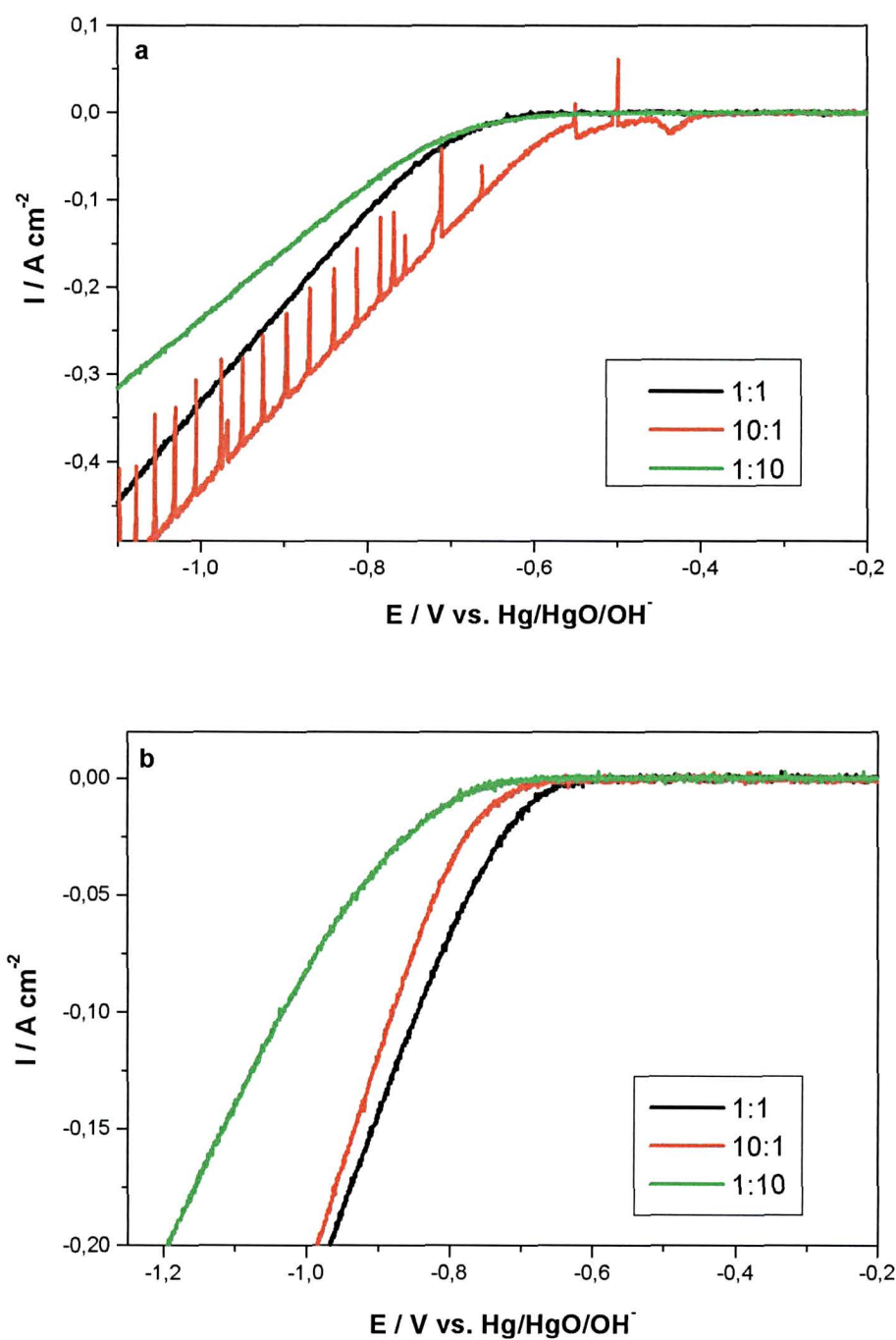


Figura 19 - Curva de polarização variando a razão dos íons, em pH 4,0, 0,5 mV/s, KOH 6,0 mol/L: (a) Fe-Mo e (b) Ni-Mo .

Pode-se observar nesta tabela que as ligas depositadas em pH 4,0 e razão 1:1 apresentam os menores sobrepotenciais para reação de desprendimento de hidrogênio. Este comportamento também foi observado para as outras razões de deposição em pH 4,0. Analisando o potencial para RDH em meio 6,0 mol/L para ligas eletrodepositadas em pH 4,0, indiferente da razão as ligas Fe-Mo apresentam menor sobrepotencial que as ligas Ni-Mo. Neste mesmo meio os potenciais apresentam-se abaixo do potencial reversível para RDH que é de $-0,927$ V para este meio, o que indica que outro processo além da RDH pode estar ocorrendo na superfície do eletrodo. Como em 0,5 mol/l este comportamento não foi observado, o que existe é uma possibilidade da solução mesmo depois do tratamento de limpeza, ainda apresentar contaminantes.

Para as curvas de polarização obtidas utilizando os depósitos realizados em pH 10,0 e 6,0, variando a razão dos íons, não foi observada diferença significativa de potencial para o início da reação de evolução de hidrogênio.

Com o objetivo de encontrar alguma relação entre o potencial apresentado para a RDH e a razão dos íons nas ligas eletrodepositadas, foram realizadas análises de composição e morfologia das ligas codepositadas em pH 4,0. Os resultados, bem como as comparações, estão apresentados abaixo

4.4. Análises de composição das ligas Fe-Mo e Ni-Mo

Para encontrar a composição das ligas Fe-Mo e Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões molares e em pH 4,0, foram feitas análises por espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

4.4.1. Análise por espectroscopia de absorção atômica

Para determinar a composição das ligas depositadas em diferentes potenciais e a influência destes na composição dos depósitos obtidos, ligas Fe-Mo e Ni-Mo foram depositadas a partir de banhos com composição dada na Tabela 2 e em pH 4,0. Essas ligas foram depositadas durante 30 minutos nos potenciais de $-0,8$ V e $-1,5$ V sobre eletrodo de Pt e a seguir o eletrodo foi transferido para uma célula contendo 10 mL de citrato de sódio $0,02$ mol/L. A dissolução do depósito foi realizada por voltametria linear em uma velocidade de 10 mV/s de $-1,8$ a $1,2$ V.

Na tabela 4 apresentam-se os resultados das análises por espectroscopia de absorção atômica onde é dada a porcentagem de Fe e Mo presente nas ligas obtidas a partir de diferentes razões dos íons em solução. Pode-se observar por meio destes resultados que a liga Fe-Mo apresenta uma deposição *regular*, pois o metal mais nobre deposita preferencialmente, no caso o Fe, com o aumento de concentração destes íons no banho. Quando se aumenta a concentração do metal menos nobre (Mo) no banho a quantidade de Fe diminui no depósito, porém para um potencial de deposição mais negativo observa-se um aumento na porcentagem do metal mais nobre, que é um fenômeno característico de processos de deposição regular.

Uma análise comparativa entre os voltamogramas de deposição e dissolução das ligas e os resultados da Tabela 4 poderia ser realizada. Como exemplo no voltamograma da Figura 11 para a liga Fe-Mo na razão 1:1 em pH 4,0 pode-se observar a presença de dois picos de deposição, um em $-0,8$ V e outro em $-1,5$ V, que foram atribuídos a uma deposição em duas etapas, sendo que a primeira está relacionada à deposição do óxido de molibdênio e ferro, e a segunda com a deposição da liga e molibdênio metálico. O resultado de absorção atômica mostra que na verdade o Fe está sendo depositado nos dois potenciais em $-0,8$ e $-1,5$ V e portanto induzindo a deposição do Mo em todo intervalo de potencial. Também pode ser observado para a razão 1:1 que a quantidade de molibdênio aumenta para potenciais mais negativos, o que pode estar ocorrendo é duas maneiras do Mo se depositar. Uma deposição ocorre em duas etapas onde o óxido de Mo (IV) se deposita em $-0,8$ V e depois passa para

Mo(0) em $-1,5$ V, e a outra maneira é de Mo(VI) vindos direto da solução passando a Mo (0) em $-1,5$ V. Na verdade os resultados de absorção atômica não permitem que se identifique se o Mo se depositou na forma de óxido ou na forma metálica, mas permite se ter a proporção de cada elemento metálico na liga.

Observando os resultados para liga Fe-Mo na razão 10:1, a quantidade de Mo depositada é muito menor que a quantidade de Fe, devido à deposição regular do metal mais nobre. A quantidade dos metais na liga quase não se altera de $-0,8$ V para $-1,5$ V, o que está de acordo com os resultados voltamétricos, onde na razão 10:1 das ligas aparece apenas um pico de deposição em $-1,3$ V (figura 10a). O excesso de Fe faz com que o Mo se deposite em apenas uma etapa, passando de Mo (VI) para Mo (0).

Tabela 4 – Porcentagem Fe e Mo nas ligas eletrodepositadas em pH 4,0.

Fe-Mo	Fe %at/at	Mo %at/at
1:1 ($-0,8$V)	64,8	35,2
1:1 ($-1,5$V)	53,0	47,0
10:1 ($-0,8$V)	87,9	12,1
10:1 ($-1,5$V)	85,8	14,2
1:10 ($-0,8$V)	35,9	64,1
1:10 ($-1,5$V)	41,0	59,0

Na Tabela 5 apresentam-se as quantidades dos metais Ni e Mo nas ligas eletrodepositadas em diferentes razões dos íons em um banho com pH 4,0. Pode-se observar por meio dos resultados apresentados na tabela 5, que para a liga depositada na razão 1:1 dos íons, ocorre deposição anômala do metal mais nobre, nos dois potenciais estudados, sendo que o metal menos nobre (Mo) deposita preferencialmente e numa proporção maior do que a dos íons em solução. Ainda nesta razão, em $-0,8$ V, a quantidade de Mo no depósito é maior que em $-1,5$ V, pois no primeiro potencial a

deposição do óxido de molibdênio é favorecida enquanto no segundo a deposição de níquel é favorecida. De qualquer maneira este resultado pode ser correlacionado com a voltametria (figura 15a), onde para razão 1:1 aparece apenas um pico em $-0,8$ V, então, apesar de não aparecer o pico de deposição da liga em $-1,3$ V, pode-se constatar que a liga está sendo depositada e o molibdênio depositado em duas etapas.

Tabela 5 - Porcentagem de íons Ni e Mo nas ligas eletrodepositadas em pH 4,0.

Ni-Mo	Ni %at/at	Mo %at/at
1:1 ($-0,8$ V)	34,6	65,4
1:1 ($-1,5$ V)	44,6	55,4
10:1 ($-0,8$ V)	78,0	21,9
10:1 ($-1,5$ V)	76,7	23,3
1:10 ($-0,8$ V)	35,9	64,1
1:10 ($-1,5$ V)	47,3	52,7

Segundo a tabela 5, aumentando a concentração de Ni no banho aumenta a quantidade de níquel no depósito e quase não há alteração na quantidade dos metais presentes no depósito quando se varia o potencial de menos para mais negativo. Comparando estes resultados com a voltametria nestas mesmas condições (figura 15a), aparece um pico em torno de $-0,8$ V, característico da deposição de níquel e do óxido de molibdênio, e em $-1,3$ V um pico da deposição da liga. O fato das quantidades dos metais não se alterarem com o potencial, indica que todo molibdênio presente no depósito em $-1,5$ V provém do óxido de molibdênio.

Para as ligas obtidas na razão 1:10 observa-se uma composição muito semelhante à de 1:1 e o aumento na concentração de Mo em 10 vezes não altera a composição do depósito como no caso de Fe-Mo, portanto o Ni parece favorecer a codeposição induzida do Mo melhor do que o Fe.

Em geral, o esperado, tanto para ligas Fe-Mo quanto para ligas Ni-Mo nas razões 1:1 e 10:1 dos íons, é que para potenciais em torno de $-0,8$ V ocorra à deposição de uma mistura do metal mais nobre e o óxido de molibdênio (IV), enquanto em potenciais mais negativos ocorre a deposição da liga com a inclusão de molibdênio metálico. Mas para comprovar este fato é necessário realizar as análises da composição da superfície, a qual considere a quantidade de oxigênio presente na liga.

4.4.2. Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A técnica de análise de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) é também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), pois esta técnica é muito utilizada para determinar a composição química de superfícies. A técnica consiste na emissão de raios X monoenergéticos na superfície da amostra e como resposta ocorre o efeito fotoelétrico, onde elétrons escapam da superfície com uma determinada energia cinética. Os raios emitidos têm um poder de penetração na superfície da amostra de 0,5 a 3,0 nanômetros. Como fonte de raios X foi utilizada a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia de 1253,6 eV, a corrente foi de 20 mA e voltagem de 13 kV. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. Como referência foi utilizada a energia de ligação do carbono (C 1s) em 284,5 eV, para saber se houve algum deslocamento de energia dos elétrons emitidos. As amostras foram analisadas antes e após 5 minutos de bombardeamento iônico com argônio, para limpar a superfície.

Neste trabalho as análises foram de fundamental importância para comprovar o mecanismo de reação proposto através das análises voltamétricas. Foi

possível detectar o estado de oxidação dos metais e dos óxidos nas ligas eletrodepositadas nas diferentes razões em pH 4,0.

Antes das análises de composição das ligas em diferentes razões de deposição, foram feitos estudos de ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes substratos (aço e platina) e em diferentes tempos de deposição (30 e 60 minutos) para verificar se estas duas variáveis interferem na composição das ligas.

Na figura 20 estão apresentados os espectros completos para liga Fe-Mo na razão 1:1 em pH 4,0, em diferentes substratos e tempos de deposição, depois de 5 minutos de bombardeamento iônico. Em geral os espectros apresentaram o mesmo perfil e todos contendo picos característicos do molibdênio, do ferro e do oxigênio.

Para os espectros apresentados na figura 20, não foram feitas as análises de conteúdo dos metais, mas calculando a área do pico correspondente a cada metal (Fe e Mo) e fazendo a razão entre eles para os três espectros foram encontrados os seguintes expressos na Tabela da Figura 20.

Estes valores não significam que a quantidade de Fe seja cerca de 27 vezes maior que a quantidade de Mo presente no depósito, significa que independente do substrato ou do tempo de deposição da liga a proporção entre os metais depositados é praticamente a mesma. Ou seja, essas duas variáveis não afetam a composição da liga.

Espectro	Razão entre as áreas
	(Fe/Mo)
a	27,9
b	27,5
c	29,5

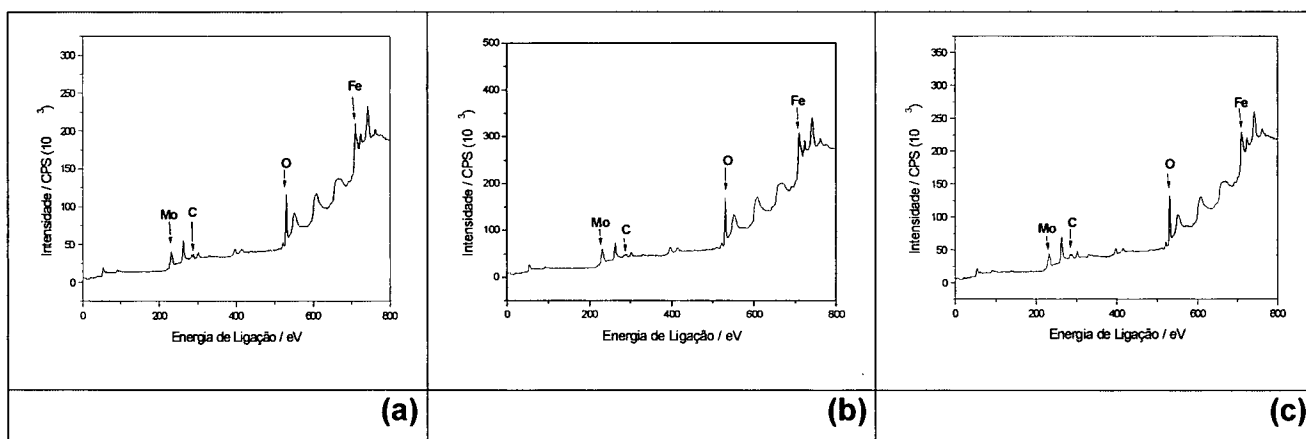


Figura 20- Espectros de XPS completos para ligas Fe-Mo depositadas na razão 1:1 em pH 4,0 , 30 mA/cm² em (a) aço por 60 minutos, (b) aço por 30 minutos e (c) platina por 60 minutos.

Na figura 21 apresentam-se os espectros completos de XPS para ligas Fe-Mo depositadas nas diferentes razões em pH 4,0 sobre aço durante 30 minutos. Em todos os três tipos de ligas eletrodepositadas foi feito bombardeamento iônico na superfície, porém apenas na figura 21a está representando o espectro antes do bombardeamento. Na figura 21a observa-se um pico de carbono (C 1s) em 284,5 eV, um pico de molibdênio (Mo 3d) em 231,0 eV e um pico de ferro (Fe 2p) em 707,3 eV , além do oxigênio (O 1s) em 230,0 eV característico de óxido metálico. Depois de 5 minutos de bombardeamento com argônio, observando a figura 21b, a intensidade do pico de C 1s, diminui praticamente 80%, enquanto os picos dos metais aumentam, mostrando que o carbono presente na superfície da liga provém de impurezas. A quantidade de oxigênio presente depois da limpeza é menor, mostrando que uma fina camada de óxido que pode ser formada ao ar estava presente na superfície da liga. Este mesmo comportamento foi observado para as ligas representadas na figura 21c e d.

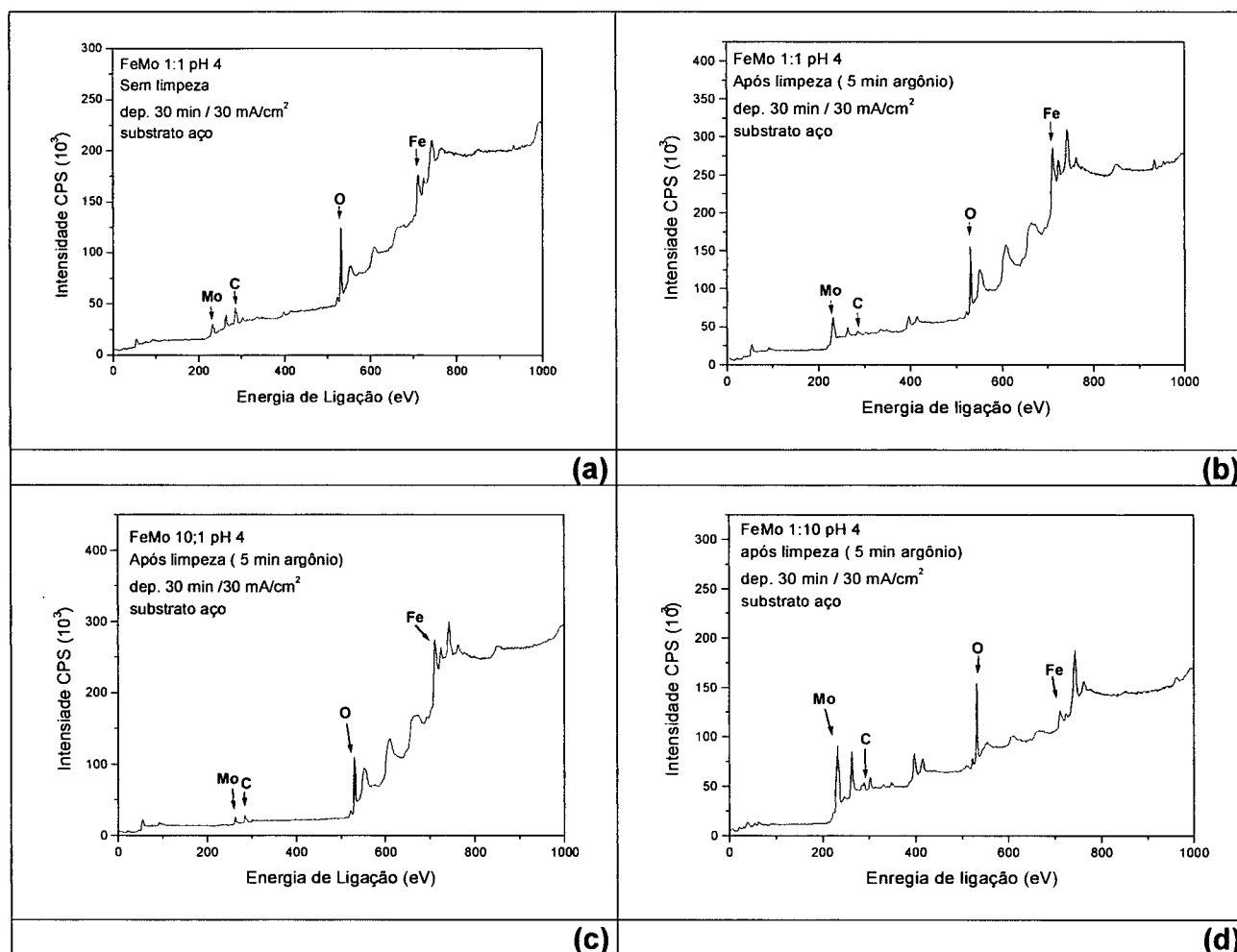


Figura 21-Espectros de XPS completos para liga Fe-Mo depositadas sobre aço durante 30 min. a 30 mA/cm² (a) razão 1:1 antes da limpeza, (b) razão 1:1 após limpeza, (c) razão 10:1 após limpeza e (d) razão 1:10 após limpeza.

Para saber exatamente o estados de oxidação das espécies presentes nas ligas Fe-Mo, foram tirados espectros individuais das regiões onde aparecem os picos dos metais. Os espectros obtidos para região do ferro para as diferentes ligas estão representados na figura 22. Nesta figura aparece um duplete nítido, indiferente da razão da liga eletrodepositada, sendo um pico em 707,0 eV (Fe 2p_{3/2}) e outro em 720,0 eV (Fe 2p_{1/2}) que correspondem ao Fe (0). Em 710,0 eV aparece um ombro característico do óxido de ferro (Fe₂O₃), que pode ser de um resíduo do óxido formado ao ar.

Na figura 23 estão os espectros obtidos para a região do molibdênio nas diferentes razões da liga Fe-Mo. Diferente do ferro, os espectros para o molibdênio são distintos para cada uma das razões de Fe:Mo estudadas. A figura 23a apresenta o espectro para o molibdênio na liga depositada a partir da razão 1:1 dos íons, não é possível observar picos característicos de apenas uma espécie de Mo, porém fazendo a deconvolução deste espectro, foram identificados três tipos de dubletos correspondentes a três espécies de Mo, sendo elas: Mo (0) em 228,0 eV (Mo 3d 5/2) e 231,1 eV (Mo 3d 3/2); Mo (IV) em 229,0 eV e 232,1 eV e ainda Mo (V) em 231,0 eV e 234,1 eV. Na figura 23b, está o espectro do molibdênio presente na liga depositada a partir da razão 10:1, neste espectro pode-se identificar apenas um pico em 228,0 eV e outro em 231,1 eV referente a Mo (0). Já na figura 23c, o espectro referente ao molibdênio na liga 1:10, mostra duas espécies de óxidos, sendo estes formados por Mo (IV) e Mo (V).

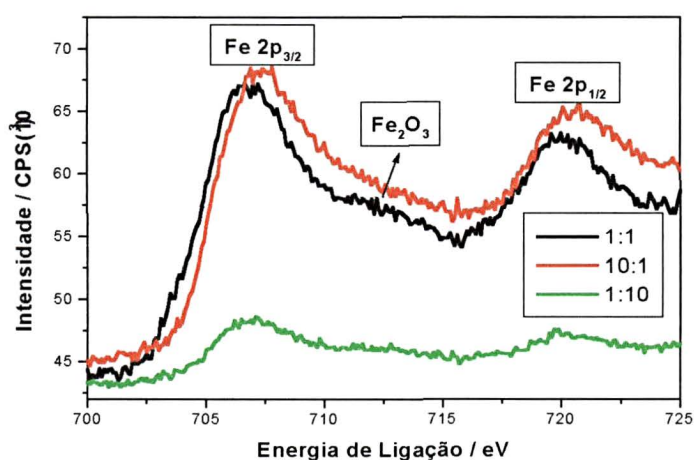


Figura 22 – Espectros de XPS para o Fe em ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes razões.

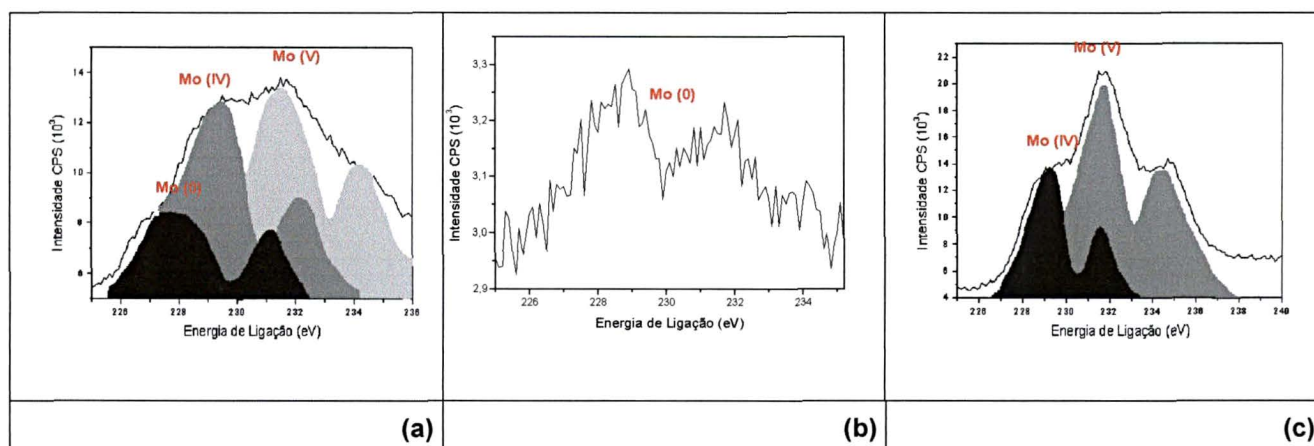


Figura 23 – Espectros de XPS para o Mo em ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes razões, (a) razão 1:1, (b) razão 10:1 e (c) razão 1:10.

Os espectros de XPS mostram a presença de espécies de Mo e Fe esperadas das ligas Fe-Mo e as figuras 23 a e b comprovam o mecanismo proposto baseado nos estudos voltamétricos. Nestes mecanismos, na razão 1:1 dos íons Fe:Mo a liga se deposita em duas etapas, primeiro ocorre a formação de óxido de molibdênio e depois a de uma liga com molibdênio metálico. A figura 23a mostra a presença dos óxidos de Mo (IV) e (V) e de Mo (0). Já na razão 10:1 dos íons, a deposição da liga ocorre em uma etapa apenas, com a deposição de Fe e Mo metálicos e a figura 23b mostra apenas a presença de Mo (0). Além disso, baseando-se nestas análises foi possível detectar a presença de uma mistura de óxidos de Mo e não apenas óxido de Mo (IV) nas ligas, como proposto. A figura 23c mostra o espectro para o molibdênio na liga depositada na razão 1:10 dos íons, observa-se apenas a deposição dos óxidos Mo (IV) e (V), o que indica que o molibdênio só se deposita na forma metálica quando Fe está em igual ou maior quantidade de íons no banho.

A concentração de Fe, O e Mo total nas ligas Fe-Mo foi determinada através do *software* disponível no equipamento, e os resultados estão apresentados na tabela 6. A proporção dos elementos Fe e Mo para estas análises condizem com as proporções determinadas por absorção atômica em $-1,5$ V, mostrando que a deposição de Fe na liga é do tipo *regular*.

Tabela 6 – Porcentagens de Fe, Mo e O presentes nas ligas Fe-Mo.

Liga Fe:Mo	Fe (conc.%)	Mo (conc.%)	O (conc.%)
1:1	22,7	22,0	55,3
10:1	68,4	2,0	30,6
1:10	4,4	40,2	55,4

Na liga depositada na razão 10:1 de íons Fe:Mo não era esperada uma concentração tão grande de oxigênio (30,6%), desde que o molibdênio se encontra na forma metálica. O que pode ter ocorrido, é que devido a grande quantidade de Fe presente na composição desta liga e por este ser um metal que se oxida facilmente ao ar, a espessura da camada de óxido é maior que nas outras ligas e os 5 minutos de bombardeamento com argônio não foram suficientes para limpar a superfície.

Para as ligas Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões em pH 4,0 os espectros completos apresentados na figura 24, mostram o mesmo comportamento em relação ao C 1s, que as ligas Fe-Mo, diminuindo a intensidade do pico em 284,5 eV depois da limpeza com argônio. Enquanto a intensidade dos picos correspondentes ao Ni em 852,7 eV e Mo em 231,0 eV aumentam. O pico do oxigênio em 530,0 eV também apresenta o mesmo comportamento, diminuindo depois do bombardeamento.

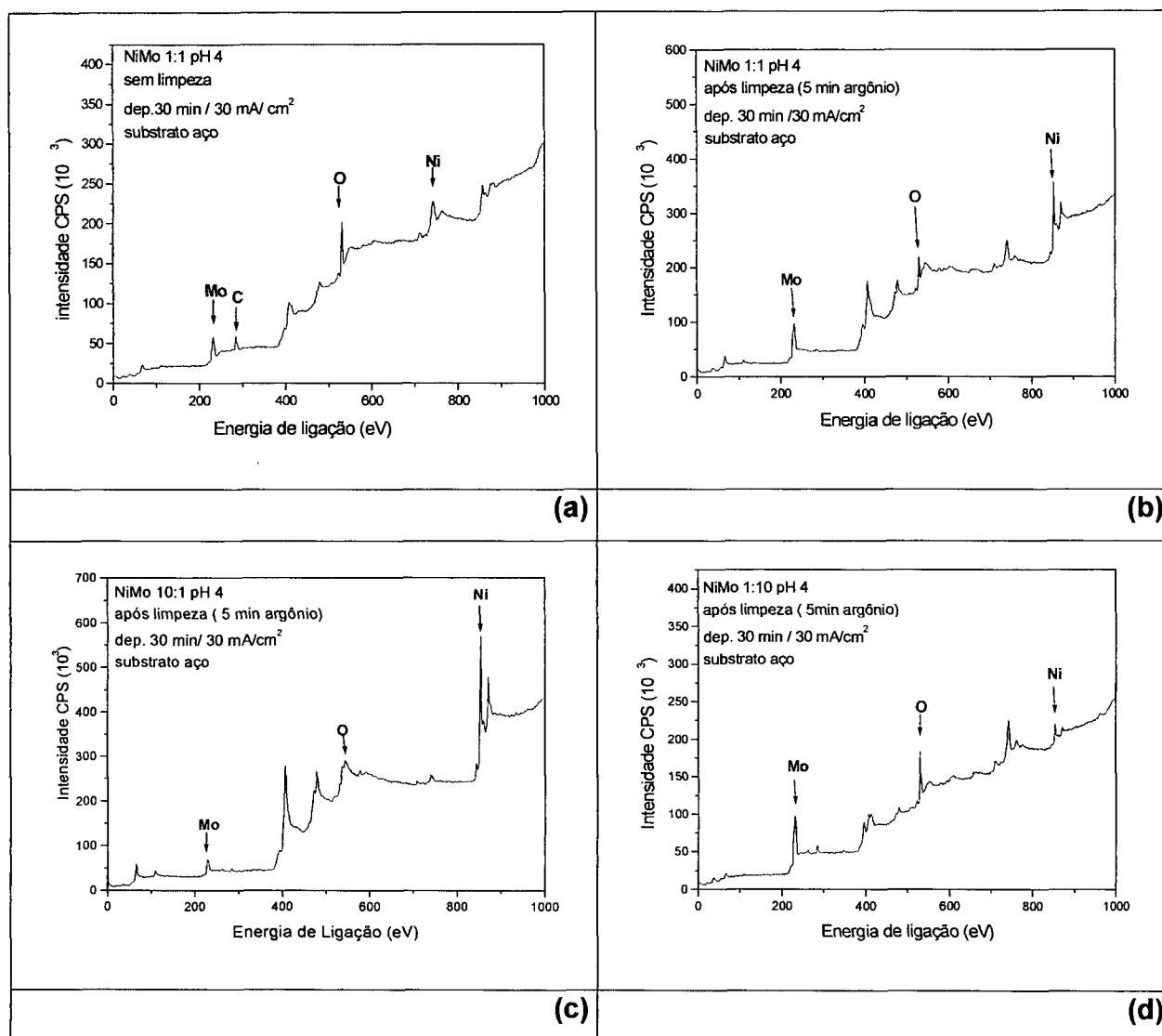


Figura 24- Espectros de XPS completos para liga Ni-Mo depositadas sobre aço durante 30 min. a 30 mA/cm² (a) razão 1:1 antes da limpeza, (b) razão 1:1 após limpeza, (c) razão 10:1 após limpeza e (d) razão 1:10 após limpeza.

Para os espectros da região do níquel, que estão representados na figura 25, observa-se que em todas as razões de deposição da liga Ni-Mo, o Ni está presente na forma metálica Ni (0), o que foi evidenciado pelo duplete em 852,7 eV (Ni 2p 3/2) e 869,9 eV (Ni 2p 1/2).

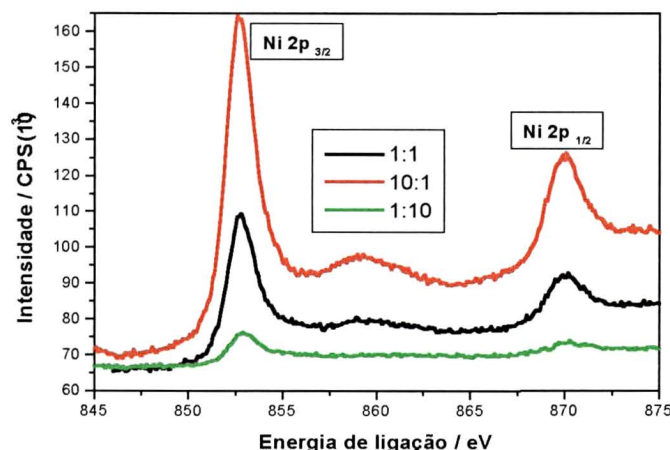


Figura 25- Espectros de XPS para o Ni em ligas Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões.

Na figura 26 que apresenta os espectros para região do molibdênio nas ligas eletrodepositadas em diferentes razões, pode-se observar uma certa similaridade entre os espectros, independentemente da razão dos íons no banho de deposição. Também foi possível identificar as espécies de molibdênio presentes em cada tipo de liga Ni-Mo. Na liga depositada na razão 1:1 (figura 26a), o molibdênio está presente na forma metálica, representada por um duplete em 228,0 eV e 231,1 eV, e na forma de óxidos. A maior quantidade do óxido é de Mo (V) em 231,0 eV e 234,1 eV, e em menor quantidade, com os picos encobertos encontra-se o óxido de Mo (IV), representados pelo duplete em 229,9 eV e 232,0 eV. A presença destas espécies de Mo na composição da liga depositada a partir da razão molar 1:1, comprovam o mecanismo proposto com base nas análises voltamétricas, em que a deposição da liga ocorre em duas etapas. Para o espectro que representa o molibdênio presente na liga depositada a partir da razão molar de Ni:Mo de 10:1, aparece apenas o duplete correspondente ao Mo (0). A presença apenas de molibdênio metálico nesta liga não quer dizer a deposição deste metal ocorre em uma única etapa como na liga Fe-Mo, o que pode ocorrer é que todo óxido de molibdênio depositado em -0,8V passa para Mo

(0) em potenciais mais negativos simultaneamente com a RDH, conforme análises voltamétricas (figura 15 a). O espectro que representa as espécies de Mo na liga depositada na razão 1:10 está representado na figura 26c, nele pode-se identificar Mo (0) em menor quantidade que na liga depositada a partir da razão molar de 1:1, e uma mistura de óxidos de Mo (IV) e Mo (V), sendo que a quantidade do primeiro é menor, e como na liga 1:1 os picos estão encobertos.

Analizando as espécies de molibdênio presente nas ligas Ni-Mo, pode-se afirmar que aumentando a concentração de Ni no banho, a deposição de Mo metálico é favorecida. E que mesmo na presença de pequenas quantidades de Ni ocorre à deposição de Mo metálico, o que não acontece para ligas Fe-Mo na razão 1:10. Sendo assim o Ni pode ser considerado um melhor indutor para deposição de Mo (0) que o Fe como observado pelos resultados de absorção atômica.

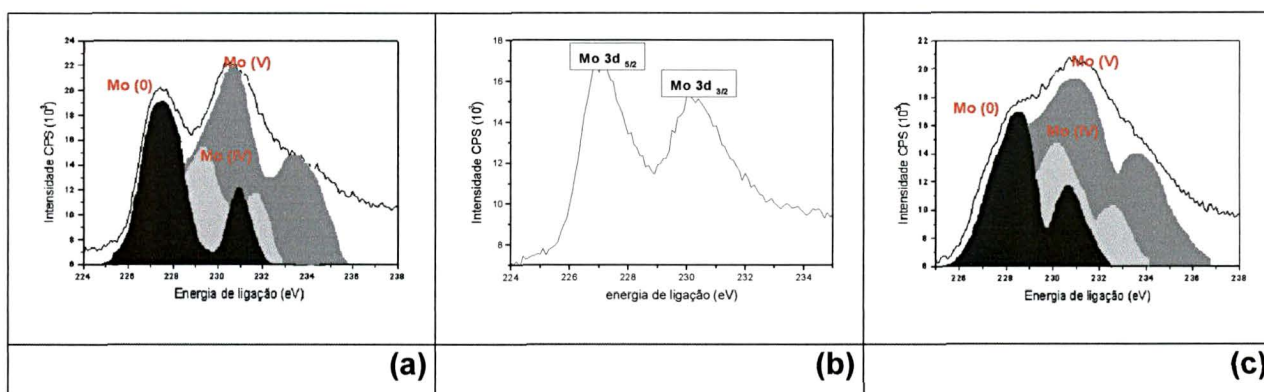


Figura 26- Espectros de XPS para o Mo em ligas Ni-Mo eletrodepositadas em diferentes razões, (a) razão 1:1, (b) razão 10:1 e (c) razão 1:10.

A concentração de Ni, O e Mo total nas ligas Ni-Mo foi determinada da mesma maneira que para ligas Fe-Mo, e os resultados estão apresentados na tabela 7. A proporção dos elementos Ni e Mo para estas análises condizem com as proporções determinadas por absorção atômica em $-1,5$ V para ligas na razão 1:1, mostrando que a deposição de Ni na liga é do tipo *anômala*.

Tabela 7- Porcentagens de Ni, Mo e O presentes nas ligas Ni-Mo.

Liga Ni:Mo	Ni (conc.%)	Mo (conc.%)	O (conc.%)
1:1	22,6	44,8	32,6
10:1	65,7	34,3	-
1:10	4,0	48,8	47,2

Pode-se observar que para ligas depositadas na razão 10:1 dos íons a ausência de oxigênio, nesta razão ocorre à deposição de uma liga Ni-Mo na forma metálica, sem a presença de óxido, nem mesmo óxidos formados ao ar, pois o Ni não se oxida facilmente.

4.4.3. Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Além de serem feitas às análises de composição de caráter quantitativo (absorção atômica e XPS) das ligas Fe-Mo e Ni-Mo depositadas em pH 4,0, foram feitas análises qualitativas por Energia Dispersiva de raios -x. Os resultados encontrados para liga Fe-Mo estão apresentados na tabela 8 e para ligas Ni-Mo na tabela 9.

Tabela 8- Porcentagens de Fe, Mo e O presentes nas ligas Fe-Mo.

Razão Fe:Mo	Fe %at/at	Mo %at/at	O %at/at
1:1	28,6	20,45	50,9
10:1	74,4	1,7	23,9
1:10	7,5	49,3	43,2

Os resultados apresentados tanto para ligas Fe-Mo quanto para ligas Ni-Mo estão de acordo com os obtidos pelas análises quantitativas. Onde para ligas Fe-Mo a deposição de Fe se apresenta de modo regular, e para ligas Ni-Mo na razão 1:1 a deposição de Ni se apresenta de maneira anômala. Para as ligas (Fe-Mo e Ni-Mo) na razão 10:1 aparece uma porcentagem de oxigênio maior do que a esperada, pois nestas análises não ocorre uma limpeza por bombardeamento de superfície como nas análises de XPS, e o oxigênio presente é consequência de óxidos de ferro e níquel formados ao ar, que pode ser comprovado pela maior porcentagem de oxigênio na liga 10:1 Fe-Mo, pois o Fe é um metal que se oxida mais facilmente que o Ni.

Tabela 9- Porcentagens de Ni, Mo e O presentes nas ligas Ni-Mo.

Razão Ni:Mo	Ni %at/at	Mo %at/at	O %at/at
1:1	33,6	38,1	28,3
10:1	91,0	4,95	4,0
1:10	20,0	42,0	38,0

4.5. Análise morfológica das ligas de Fe-Mo e de Ni-Mo

A análise morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para ligas Fe-Mo e Ni-Mo depositadas em pH 4,0, nas diferentes razões dos íons, sendo o substrato aço.

A figura 27 representa as microscopias para os diferentes tipos de ligas Fe-Mo em duas ampliações, o que se observa é que para cada razão de deposição a liga Fe-Mo apresenta uma estrutura diferente. Na razão 1:1 onde as quantidades de molibdênio e de ferro são praticamente iguais, os depósitos apresentam uma estrutura escamada, já para a liga na razão 10:1 onde a quantidade de ferro é maior no depósito, a estrutura é globular e sem orientação, característica do Fe⁵⁶. Enquanto para liga na razão 1:10, onde prevalece a quantidade de óxido de molibdênio no depósito, a estrutura apresenta uma maior quantidade de glóbulos, porém bem menores que na razão 10:1.

Na figura 28, que apresenta as microscopias para liga Ni-Mo em diferentes razões de deposição sobre substrato de aço, pode-se observar que a morfologia da liga muda com a razão de deposição, assim como para as ligas Fe-Mo. Para razão 1:1 de deposição a liga apresenta uma estrutura lisa em linhas retas, já para razão 10:1 onde a quantidade de Ni no depósito é bem maior que a de Mo, a liga apresenta uma estrutura globular e direcionada em linhas retas. Na razão 10:1 onde a quantidade de óxidos de molibdênio prevalece, a liga apresenta uma estrutura porosa.

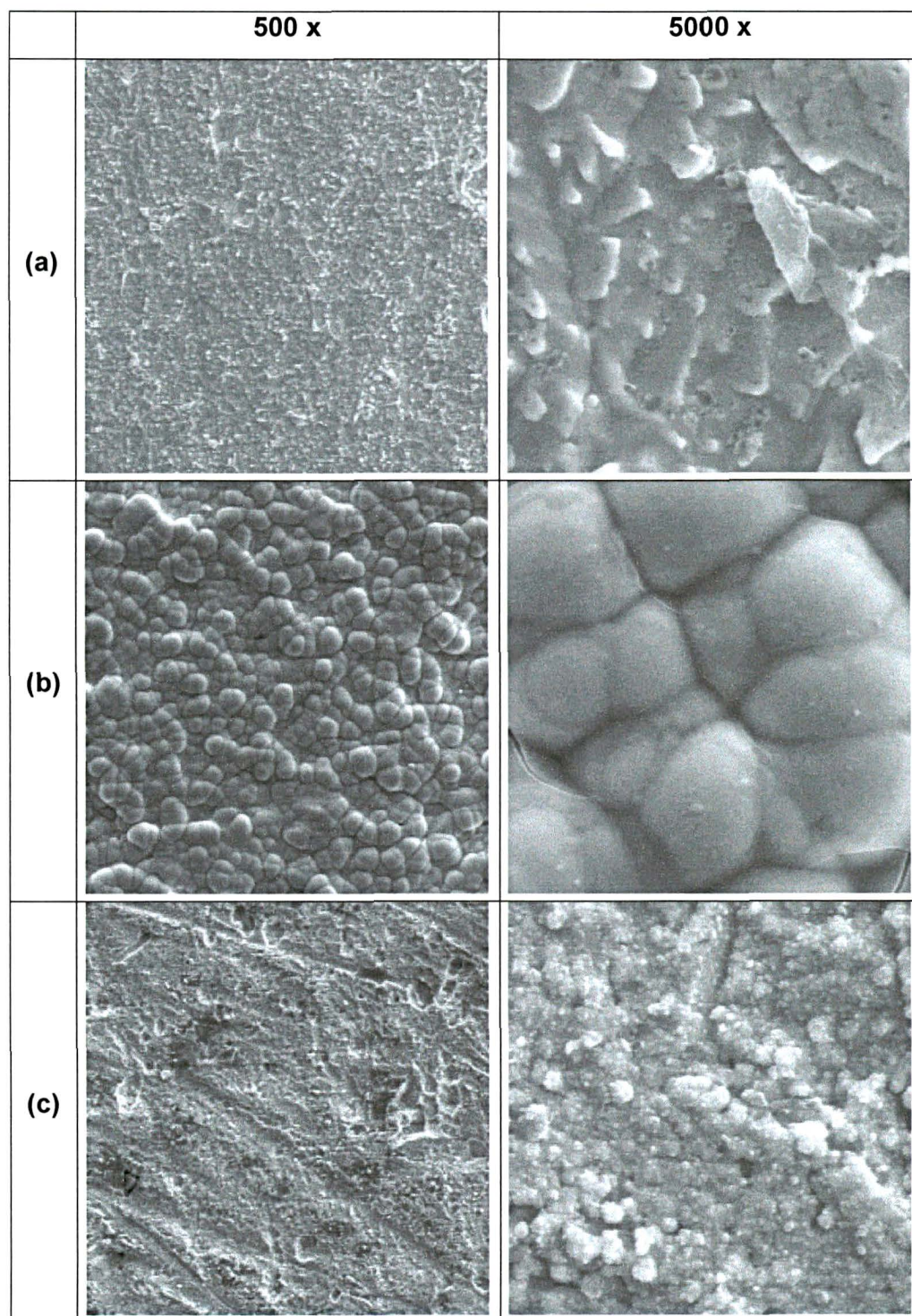


Figura 27- MEV para ligas Fe-Mo depositadas em pH 4,0 durante 30 min em substrato aço, nas razões (a) 1:1, (b) 10:1 e (c) 1:10.

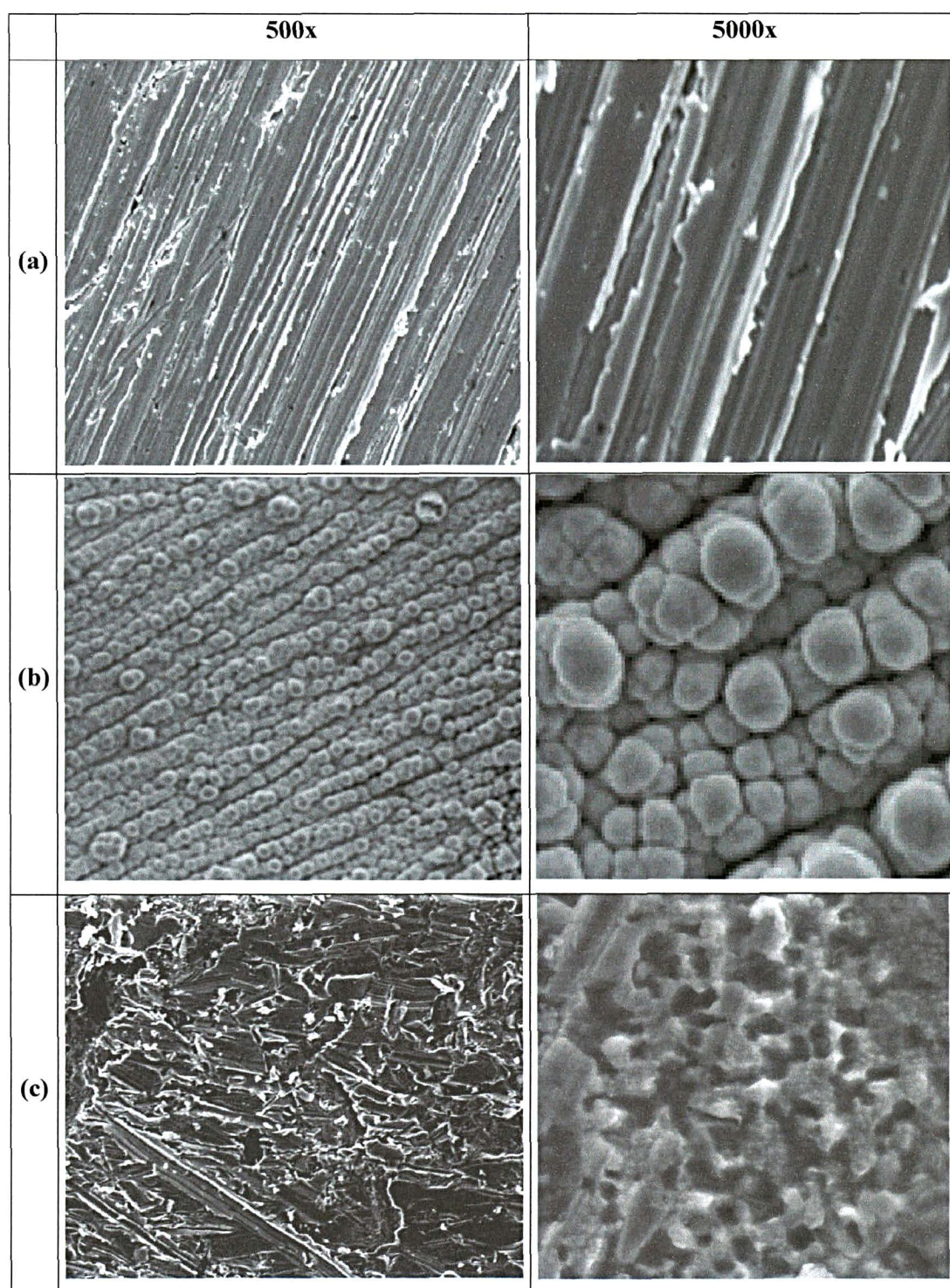


Figura 28- MEV para ligas Fe-Mo depositadas em pH 4,0 durante 30 min em substrato aço, nas razões (a) 1:1, (b) 10:1 e (c) 1:10

4.6. Determinação dos parâmetros de Tafel para estudo da RDH

As curvas de polarização foram feitas galvanostaticamente e a partir delas foram construídos os diagramas para calcular os parâmetros de Tafel. A figura 29 apresenta o diagrama de Tafel para ligas Fe-Mo depositadas em diferentes razões a 25°C. O que se observa nesta figura é que para as mesmas densidades de corrente um menor sobrepotencial para RDH em ligas depositadas na razão 10:1, um resultado coerente com o apresentado nas curvas de polarização (figura 19a).

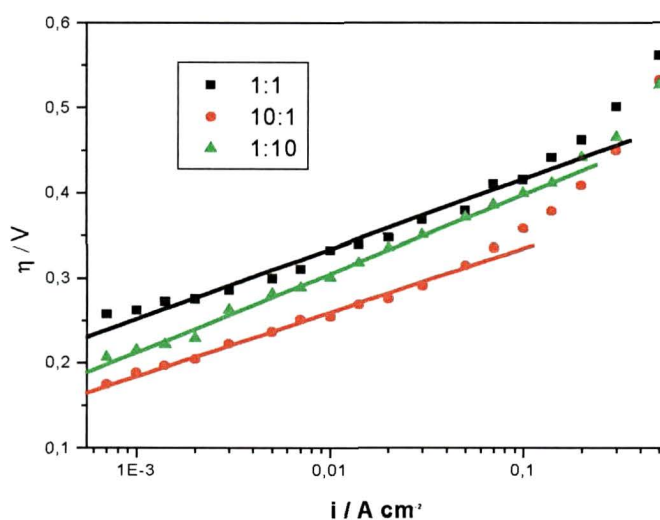


Figura 29- Diagramas de Tafel das ligas Fe-Mo em KOH 6,0 mol L⁻¹, a diferentes razões.

Os valores encontrados para o parâmetro b de Tafel e para sobrepotenciais a 135 mA cm⁻² (correspondem a $i=135$ mA cm⁻², extraídos da curva de Tafel), estão apresentados na tabela 10. Analisando esta tabela observamos que a liga que é liga na razão 1:1 e 10:1 apresentam coeficiente angular muito próximo, entretanto a liga na razão 10:1 apresentar menor sobrepotencial a 135 mA cm⁻².

Tabela 10-Coeficientes angulares das retas de Tafel das ligas Fe-Mo e sobrepotenciais a 135mA cm⁻²

Liga Fe-Mo	Coeficiente angular (mV dec ⁻¹)	η_{135} (mV)
1:1	74,0	422,0
10:1	82,0	362,0
1:10	101,0	411,0

Para ligas Ni-Mo o diagrama de Tafel está representado na figura 31, e pode-se observar um menor sobrepotencial para liga depositada na razão 1:1. Os valores de sobrepotenciais e as inclinações das retas para estas ligas estão representados na tabela 11. Nesta tabela observa-se o menor valor tanto de sobrepotencial quanto para a inclinação para liga depositada na razão 1:1, que são os resultados esperados, pois estão de acordo com as curvas de polarização (figura 19b).

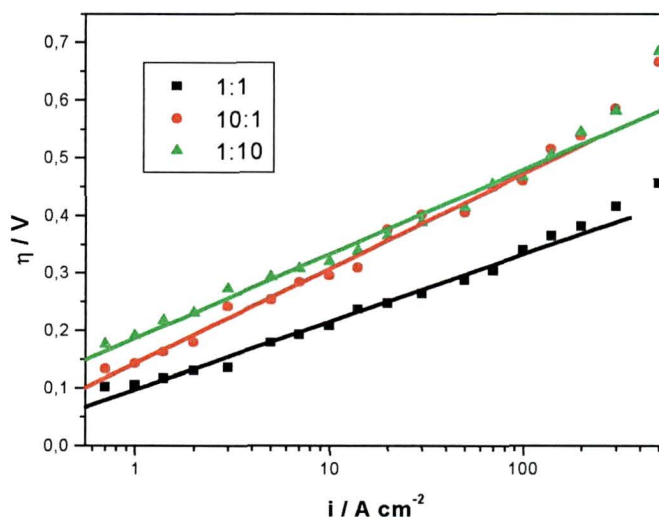


Figura 30- Diagramas de Tafel das ligas Ni-Mo em KOH 6,0 mol L⁻¹, a diferentes razões.

Tabela 11- Coeficientes angulares das retas de Tafel das ligas Fe-Mo e sobrepotenciais a 135mA cm⁻²

Liga Ni-Mo	Coeficiente angular (mV dec ⁻¹)	η_{135} (mV)
1:1	126,0	360,0
10:1	175,0	520,0
1:10	159,0	495,0

Os valores obtidos para as ligas (Fe-Mo e Ni-Mo) são, tanto para sobrepotencial quanto para inclinação da reta, menores que os valores obtidos para o aço puro, que foi de 186 mV dec⁻¹ e $\eta_{135} = 663,0$ mV. As ligas Fe-Mo apresentaram melhores valores para RDH que as ligas Ni-Mo.

Comparando os resultados obtidos para as ligas estudadas neste trabalho, com valores encontrados para outras ligas⁵⁷, pode-se constatar que as ligas Fe-Mo apresentam valores de sobrepotencial e coeficientes angulares comparáveis a ligas Ni-Fe-Co de alta área, e menores que o Ni metálico ($\eta_{135} = 489,0$ mV), que é considerado um bom agente catalítico para RDH.

Pode-se ainda relacionar a melhor atividade catalítica para liga Fe-Mo, na razão 10:1, comparada às outras ligas Fe-Mo, com o aumento de área superficial. Enquanto para ligas Ni-Mo a maior atividade catalítica, para liga na razão 1:1, pode estar relacionada com a quantidade de molibdênio presente na liga, que é maior que nas ligas depositadas nas outras razões, no entanto apresenta estrutura lisa, não devendo apresentar uma grande área superficial. Porém para relacionar melhor a atividade catalítica das ligas com a área superficial devem ser feitos ainda estudos de rugosidade.

Para finalizar o trabalho foram feitos testes de eletrólise contínua para liga Fe-Mo na razão 10:1 e para liga Ni-Mo na razão 1:1, para verificar como se comporta o potencial para RDH durante 48 horas a uma corrente contínua de 135 mA cm^{-2} . A figura 31 que representa a liga Ni-Mo 1:1, mostra o potencial para RDH com uma interrupção de 6 horas no sistema. Antes da interrupção o sobrepotencial estava em torno de 0,38 V, e manteve-se praticamente constante, variando apenas em torno 0,02 V durante 19 horas. Depois da interrupção o sobrepotencial aumentou cerca 0,2 V, mas também manteve-se praticamente constante durante as 24 horas seguintes.

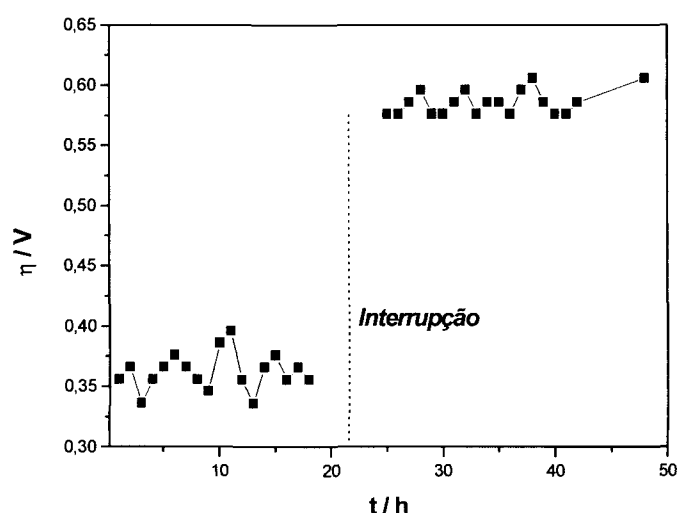


Figura 31- Eletrólise alcalina com uma interrupção para liga Ni-Mo na razão 1:1, em KOH 6,0 mol L^{-1} , 135 mA cm^{-2} .

A figura 32 representa os potenciais na eletrólise contínua para liga Fe-Mo depositada na razão 10:1. Para este teste também foi feita uma interrupção de 6 horas no sistema, e o que se observa é um maior sobrepotencial para RDH antes da interrupção. Após o sobrepotencial diminuiu cerca de 0,1 V, permanecendo praticamente constante nas próximas 20 horas, em torno de 0,358 V. Este potencial já era esperado e foi determinado através do diagrama de Tafel para esta liga.

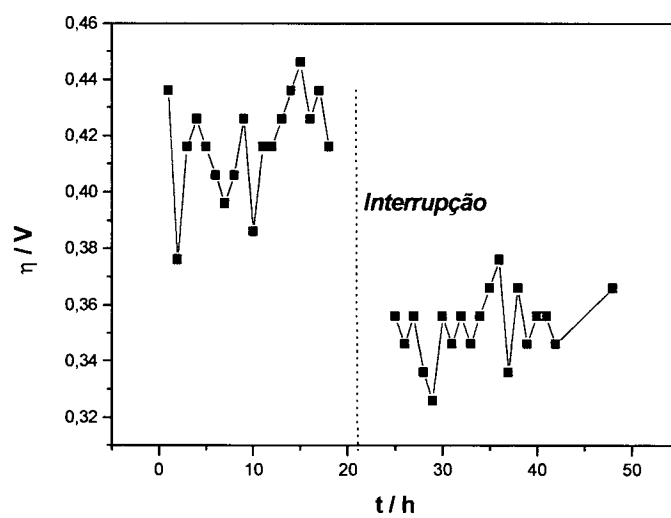


Figura 32- Eletrólise alcalina com uma interrupção para liga Fe-Mo na razão 1:1, em KOH 6,0 mol L⁻¹, 135 mA cm⁻².

CAPÍTULO 5 : CONCLUSÕES

Pelos estudos realizados de voltametria cíclica, foi possível concluir que os melhores resultados foram obtidos para soluções contendo os íons Fe:Mo e Ni:Mo em pH 4,0, pois neste meio foi possível caracterizar picos anódicos e catódicos dos metais individuais e para as ligas, além de ser possível discutir o mecanismo de deposição das ligas .

Baseando-se nos resultados das curvas de polarização, constatou-se que o material que apresenta melhor desempenho para RDH são também as ligas Fe-Mo e Ni-Mo eletrodepositadas em pH 4,0. Os parâmetros de Tafel calculados para estas ligas estão de acordo com os resultados obtidos nas curvas de polarização. As ligas Fe-Mo apresentam melhor atividade catalítica para RDH que as ligas Ni-Mo, sendo que a liga Fe-Mo depositada na razão 10:1 dos íons apresenta o melhor sobrepotencial e coeficiente angular para RDH.

Com as microscopias feitas nos eletrodepósitos das ligas em pH 4,0, conclui-se que as ligas Fe-Mo e Ni-Mo apresentam morfologias definidas e distintas, e que os depósitos recobrem totalmente a superfície do substrato.

As análises de XPS foram de fundamental importância tanto para comprovar os mecanismos propostos pelas análises voltamétricas, quanto para comprovar a formação das ligas depositadas em pH 4,0, mostrando que ocorre não só a deposição de molibdênio metálico quanto da deposição de uma mistura de óxidos de molibdênio (IV) e (V) nas ligas. E que o aumento de Fe e Ni nos banhos favorece a deposição de Mo metálico.

As análises de absorção atômica e EDX para composição das ligas estão de acordo com as análises de XPS, mostrando que para liga Ni-Mo depositada na razão 1:1 dos íons ocorre deposição anômala de molibdênio e para ligas Fe-Mo a deposição ocorre de maneira regular.

Não foi possível fazer uma atribuição das atividades catalíticas de maneira geral para as duas ligas, sendo que para ligas Fe-Mo a atividade catalítica aumenta

com o aumento de Fe no depósito e para ligas Ni-Mo a atividade aumenta com o aumento de molibdênio no depósito.

Para teste de eletrólise contínua tanto a liga FeMo 10:1, quanto a liga Ni-Mo 1:1, que foram as que apresentaram melhor sobrepotencial para RDH houve pouca variação de potencial antes da interrupção do sistema. Depois da interrupção apesar do potencial mudar, permaneceu constante.

Pode-se concluir, de um modo geral, que as ligas estudadas são materiais adequados para a RDH, entretanto seu desempenho ou atividade catalítica deve ser melhorado com um estudo mais aprofundado das condições ótimas de deposição, caracterização da superfície e estudo do mecanismo da RDH utilizando retas de Tafel.

Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este trabalho e poder ter uma melhor avaliação das propriedades eletrocatalíticas das ligas Ni-Mo e Fe-Mo eletrodepositadas, frente a RDH sugere-se as seguintes etapas:

- Fazer a determinação da rugosidade das ligas, para poder relacionar a atividade catalítica do material com a área superficial dos depósitos.
 - Fazer testes de eletrólise contínua com maior duração para verificar como se comporta o potencial dos eletrodos.
 - Fazer a determinação de parâmetros de Tafel em diferentes temperaturas, buscando menores valores de sobrepotencial para RDH.
 - Caracterizar os depósitos antes e depois da eletrólise contínua
 - Caracterizar os depósitos por difração de raios-X para se ter idéia do grau de cristalinidade destas ligas e se possível determinar as fases presentes.
-

Capítulo 6 : Referências Bibliográficas

-
- [1]J. O'M. Bockris; A. K. N. Reddy. “ **Modern Electrochemistry**”. vol. 2, Plenum Press New York, 1970.
- [2]D.S. Cameron.”World developments of fuel cells”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **15** (1990) 669.
- [3]R. N. Sheve; J.A. Brink-Jr. “ **Indústrias de Processos Químicos**”. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- [4]Hidrogênio Fuel Cells – Bases De Um Novo Paradigma energético?<http://www.dpp.pt/pdf/Infint02/III.pdf> (16/12/2003).
- [5]S.K. Megalofonos; N;G. Papayannakos.”Hydrogen production from natural gas and hydrogen sulphite”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **16** (1991) 319.
- [6]W. Balthasar, D. J. Hambleton. *Int. J. Hydrogen Energy*. **5** (1980) 21.
- [7]R.L. LeRoy.”Industrial water electrolysis: present and future”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **8** (1983) 401.
- [8]D.E. Brown; M; N. Mahmood; A.K. Turner; S.M. Hall; P.O. Fogarty.”Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **7** (1982) 405.
- [9]R. Renaud.; R. L. Leroy.”Separator materials for use in alkaline water electrolysis”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 155, (1982).
- [10]L.A. AVACA. **Contribuição ao estudo da reação de desprendimento de hidrogênio e ao desenvolvimento de materiais eletródicos**.Tese de livre-docência, Instituto de Física e Química de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- [11]P. Delahay. “ **Doublé Layer and Electrokinetics**”. Inter Science-Jhon Willey & Sons, New York, 1964.
- [12]J.A. Bard; I.R. Faulkner. “**Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**”. John Wiley & Sons, Canadá, 1980.
- [13]J. Divisek; H. Schmitz; B. Steffen.”Electrocatalyst materials for hydrogen evolution”. *Electrochim. Acta*, **39** (1994)1723.
-

-
- [14]K. Fujimura . " The Durability Of Manganese-Molybdenum Oxide Anodes For Oxygen Evolution In Seawater Eletrolysis". *Electrochim. Acta* , **45** (2000) 2297.
- [15]H. Habazaki."Nanocrystalline manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxigen evolution in seawater electrolysis". *Scripta Materialia*, **44** (2001) 1659.
- [16]E. Irissou , M. Blouin , L. Roue , J. Huot , R. Schulz , D. Guay. "Plasma-sprayed nanocrystalline Ti–Ru–Fe–O coatings for the electrocatalysis of hydrogen evolution reaction".*J. Alloys and Compounds*, **345** (2002) 228.
- [17]B. Borresen , G. Hagen , R. Tunold. "Hydrogen evolution on $Ru_xTi_{1-x}O_2$ in 0.5 M H_2SO_4 ".*Electrochim. Acta* **47** (2002) 1819.
- [18]P. Prosini; A. Pozio Botti; S. Ciardi . "Electrochemical Studies Of Hydrogen Evolution, Storage And Oxidation On Carbon Nanotube Electrodes ".*J. Power Sources* **118** (2003) 265.
- [19]R. Parsons. *Transactions of Faraday Society*, **54** (1958) 1053.
- [20]W. Hu ." Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis". *Int. J. Hydrogen Energy* , **25** (2000) 111.
- [21]M. R. G. Chialvo; A. C. Chialvo ." Hydrogen evolution reaction on smooth $Ni(1-x) + Mo(x)$ alloys ($0 \leq x \leq 0.25$) "*J. Electroana. Chem.*,**448**, (1998) 87
- [22]I. Paseka ." Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni–P and Ni–Sb electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes". *Electrochim. Acta*, **47**(2001) 921.
- [23]C. Hitz ; A. Lasia ." Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique".*J. Electroanal. Chem.* **532** (2002) 133.
- [24]H. Steeb; W. Seeger; H. Ab Oud. *Int. J. Hydrogen Energy*, **19** (1994) 683.
- [25]I. A. Raj; K. I. Vasu."Transiction metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution – electrocatalysis on nickel-based binary alloys coatings".*J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 32.
-

-
- [26]M. J. Giz; S. C. Bento; E. R. Gonzalez. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, **25** (2000) 621.
- [27]M. J. Giz; S. A. S. Machado; L.Z. Avaca; E. R. González."High area Ni-Zn and Ni-Co-Zn codeposits as hydrogen electrodes in alkaline solutions". *J. Appl. Electrochem*, **22** (1992) 973.
- [28]H.B. Sufredini; J.L. Cerne; F.C. Crnkovic; S.A.S. Machado; L.A. Avaca. "Recent developments in electrode materials for water electrolysis". *Intern. J. of Hydrogen Energy*, **25** (2000) 415.
- [29]F.C. Crnkovic; S.A.S. Machado; L.A. Avaca. "Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis". *Intern. J. of Hydrogen Energy*, **29** (2004) 249.
- [30]F. S. Hoor; C.L. Aravinda; M.F. Ahmed; S.M. Mayanna. "Fe-P and Fe-P-Pt co-deposits as hydrogen electrodes in alkaline solution". *J. of Power Sources*, **103** (2001) 147.
- [31]S. Tawkae; S. Yin; S.Tsugio. *Int.J. Inorganic Materials*, **3** (2001) 855.
- [32]A. Takasaki; T. Homma." Hydrogen evolution from cathodically charged titanium aluminide alloy Ti-24Al-11Nb". *J. of Alloys and Compounds*, **340** (2002) 127.
- [33]H.Weikang; Y.Zhang; D.Song; Z.Zhou; Y. Wang."Electrode properties of amorphous nickel-iron-molybdenum as a hydrogen electrocatalyst in alkaline solution". *Materials chemistry and physics* **41** (1995) 141.
- [34]J.M.Jaksjic; M.V.Vojnovic; N.V. Krstajic." Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes".*Electrochimica Acta*, **45** (2000) 4151.
- [35]Metals Handbook, Am. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, p. 1114, 1948.
- [36]A. Brenner ." **Electrodeposition of alloys – Principles and Practice**" . vol. 1 e 2, Academic Press, New York, 1984.
- [37]L. Faust. *Trans. Electrochem. Soc.*, **78** (1984) 394.
- [38]A. M. O. Brett; C. M. A. Brett. " **Electroquímica- Princípios , Métodos e Aplicações**". Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
-

-
- [39]D.Lantold."Electrochemical and material science aspects of alloy deposition". *Electroch. Acta*, **39** (1994)1075.
- [40]I.N. Frantsevich; T. F. Frantsevich-Zabludovskaya; E.F. Zhelvis *Zhur. Priklad. Khim.* **25** (1952) 350.
- [41]L. O. Case; A. Krohn. *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 512.
- [42]E. Chassaing.; K.Vu Quang.; M.E. Baungartner.;M.J. Funk; Ch. J. Raub." Properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings. *Surface and Coatings*", **53** (1992) 257.
- [43]A. Takasaki; T. Homma." Hydrogen evolution from cathodically charged titanium aluminide alloy Ti-24Al-11Nb". *J. of Alloys and Compounds*, **340** (2002) 127.
- [44]Tabela Periódica de Elementos. <http://www.webelements.com.br>
- [45]Z. J. Niu; S.B. Yao; S. M. Zhou." In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe-Mo alloy". *J.Electroanal. Chem.* **455** (1998) 205.
- [46]Y. Zeng; Z. Li; M. Ma ; S. Zhou ." In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys". *Electrochemistry Communications* **2** (2000) 36.
- [47]E. Gómez ; E. Pelaez; E. Vallés." Electrodeposition of zinc_iron alloys I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition". *J. Electroan. Chem.*, **469** (1999) 139.
- [48]R. Bertazzoli; D. Pletcher." Studies Of The Mechanism For The Electrodeposition Of Fe-Co Alloys". *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 616.
- [49]S.Liu ; Q. Zhang; E. Wang ; S. Dong."Atomic Force microscopy imagen of molybdenum oxide film electrodeposited on a carbon electrode". *Electrochemistry Communications* **1** (1999) 365.
- [50]B. Keita; L. Nadjo; R. Contant *J. Electrochem. Soc.*, **443** (1998) 174.
- [51]E. Go´mez; E. Pellicer; E. Valle´s." Electrodeposited cobalt_molybdenum magnetic materials". *J. Electroan. Chem.* , **517** (2001) 109.
- [52]E. Go´mez; E. Pellicer; E.Valle´s." Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenym electrodeposition". *J. Electroana. Chem.* **556** (2003) 137.
-

-
- [53]E.J. Podlaha; D. Landolt."Induced codeposition.1. an experimental investigation of Ni-Mo and 2. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys".*J. Electrochem. Soc.* , **143** (1996) 885.
- [54]E.J. Podlaha; D. Landolt."Induced codeposition.3. molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron". *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1672.
- [55]A.G. Afshar; M. Dolati, M. Ghorbani" Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions".. *Mat. Chem. Phys.* **77** (2002) 352.
- [56]R. Winand."Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives". *Electroch. Acta*, **39** (1993) 1091.
- [57]F. C. Crnkovic'. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.
-